

LIBRARY 2 copies
FOLGE, 1932, BAND 173, HEFT 5

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 405. Band

Kuratorium:

W. Gerlach	F. Paschen	M. Planck
R. Pohl	A. Sommerfeld	M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 49 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1932 erscheinen die Bände 12, 13, 14 u. 15 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.— zuzüglich RM. 1.20 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und RM. 2.— für das Ausland. In Ausnahmefällen Ergänzungshefte gegen besondere Berechnung. Redaktionsschluß am 13. Mai 1932.

Inhalt

	Seite
W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff-Berlin-Charlottenburg, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIV. Systematische Untersuchung einiger Legierungsreihen in bezug auf Supraleitfähigkeit. (Mit 36 Figuren)	506
W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff-Berlin-Charlottenburg, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XV. Widerstand von Barium, Indium, Thallium, Graphit und Titan in tiefen Temperaturen. (Mit 4 Figuren)	556
E. Kretschmann-Königsberg i. Pr., Beitrag zur Theorie des elektrischen Widerstandes und der Supraleitfähigkeit der Metalle. (Mit 3 Figuren)	564
Hans Joachim Henning-Göttingen, Die Absorptionsspektren von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasserdampf im Gebiet von 600—900 ÅE. (Mit 6 Figuren)	599
Cornel Lanczos-Purdue University, Zur Frage der regulären Lösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen . . .	621
W. Arkadijew-Moskau, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn M. Wien zu meinem Aufsatz „Über die Permeabilität bei Hochfrequenz“	636

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrucke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der Korrekturen an den Verlag auf dem besonderen Bestellzettel, welcher den Korrekturen beiliegt, vermerkt werden.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Seite

506

556

564

599

621

636

e ge-
l-Rat
enden.
und in
cht zu

ungen,

Arbeit
dies
deren

n die

hand-
tzfrist
tattet.

Mit-
gt ist.
n Ab-
skript
erden
ören.
ntitel
ysika-

A

5.

M

V

tig
zal
den
ein
M
vol

M

Le
gel
sch
Be

Soc

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 13, HEFT 5, MAI 1932

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIV

Systematische Untersuchung einiger Legierungsreihen
in bezug auf Supraleitfähigkeit

Von W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 36 Figuren)

Über die Supraleitfähigkeit von binären und mehrkomponentigen Legierungen sind sowohl in Leiden als auch in Toronto zahlreiche Untersuchungen angestellt. Eine Zusammenfassung der untersuchten binären Legierungen, deren Komponenten aus einem Supraleiter und einem Nichtsupraleiter bestehen, haben Mc Lennan und Mitarbeiter¹⁾ gegeben. Sie ist von uns vervollständigt in Tab. 1 dargestellt. Die mit T bzw. L bezeichneten

Tabelle 1

Sprungpunkte von Legierungen in ° abs. nach Messungen
in Leiden (L) und Toronto (T)

Nichtsupra- leiter	Supraleiter					
	Pb		Sn		Ti	
	7,26 L		3,7		2,39	
Bi	E	8,8 T	E	3,8 L	Bi_3Ti_3	6,4 T
Sb	E	6,6 T	Sb_3Sn_3	3,8 L	Sb_3Ti_7	5,2 T
As	E	8,4 T	E	4,1 T		
P	E	7,8 T				
Cd			E	3,61 L	E	2,5 L
Zn			E	3,65 L		
Cu	E	< 2,25 T	Cu_3Sn	< 1,31 L		
Ag	E	7,2 T	Ag_3Sn	< 1,36 L	E	2,67 L
Au	E	7,0 T			E	1,92 L
Ca	E	7,0 T				
Li	E	7,2 T				

Legierungen sind in Toronto bzw. Leiden geprüft worden. Es geht daraus hervor, daß P, Sb, As und besonders Bi die Eigenschaft haben, den Sprungpunkt eines Supraleiters zu erhöhen. Bei Sb-Zusatz scheint eine Erhöhung nur einzutreten, wenn

1) J. C. Mc Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III. 24. S. 53—64. 1930.

die Legierung eine intermetallische Verbindung ist. Falls Sb im Supraleiter nur gelöst ist, ruft es dagegen nach den bisherigen Messungen Erniedrigung des Sprungpunktes hervor. Die in Tab. 1 aufgeführten Legierungen sind teilweise intermetallische Verbindungen, teils Eutektika (*E*). Da die eutektischen Legierungen sich aus mehreren, häufig unbekannten Komponenten zusammensetzen, war nicht immer klar ersichtlich, durch welche Phase der Sprungpunkt bedingt wurde.

In Leiden waren auch binäre Legierungen untersucht worden, deren Komponenten aus zwei Supraleitern bestanden. Kamerlingh Onnes¹⁾ stellte fest, daß ein amalgamierter Zinnstreifen einen höheren Sprungpunkt als reines Hg bzw. Sn besitzt. Die intermetallische Verbindung Hg_3Tl_2 und der Mischkristall $PbTl_2$ werden bei 3,82 und 4,05° abs. supraleitend²⁾, also zwischen den Sprungtemperaturen der beiden Komponenten.

Um einen tieferen Einblick in die Abhängigkeit der Höhe des Sprungpunktes von der Zusammensetzung zu erhalten, haben wir systematisch verschiedene Legierungsreihen untersucht mit zwei Supraleitern als Komponenten der Legierung. Über einen Teil der Ergebnisse dieser Arbeit ist schon vom Erstgenannten³⁾ von uns in einem Vortrage über den Stand der Forschung über die Supraleitfähigkeit kurz berichtet worden.

Im folgenden sind die Messungsergebnisse genauer mitgeteilt. Es wurden die folgenden Legierungsreihen untersucht:

I. Ein System mit vollkommener Mischbarkeit: In–Pb.

II. und III. Zwei Systeme mit einseitig begrenzter Löslichkeit: Sn–Tl und Pb–Hg.

IV. Ein System mit beiderseitiger Mischbarkeit und dazwischenliegendem eutektischen Gebiet: In–Tl.

V. Ein anscheinend bei allen Konzentrationen aus zwei Phasen bestehendes System.

Die Herstellung der niedrigschmelzenden Legierungsproben geschah nach der gebräuchlichen Methode: Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der abgewogenen, von Oxyd befreiten Komponenten im Hochvakuum dargestellt, durch Schütteln gut durchgemischt, nach dem Erstarren in Drahtform gezogen und längere Zeit dicht unterhalb der Schmelztemperatur getempert.

1) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 133b u. d. 1913.

2) W. J. de Haas, E. v. Aubel u. J. Voogd, Proc. Amsterdam 33. S. 258. 1930.

3) W. Meißner, Metallwirtschaft 10. S. 289 u. 310. 1931.

Als Ausgangsmaterial fanden nur reinste Metalle Verwendung. Das In war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt und vorher von Geheimrat Schenck in Münster benutzt und gereinigt worden. Es hatte nach dem Restwiderstand zu urteilen einen größeren Reinheitsgrad als die bisher in Leiden und Charlottenburg untersuchten Proben. Das verwendete Tl war ein Präparat von Kahlbaum; Blei, Quecksilber und Zinn waren früher in der Reichsanstalt gereinigt worden und von größter Reinheit. Die Messung des elektrischen Widerstandes und der Temperaturen bis zum Gebiet des flüssigen Heliums, sowie die Montierung der Proben geschah nach den schon beschriebenen Methoden.^{1) 2)} Der Widerstand der reinen Metalle In und Tl ist erneut gemessen worden. Die Ergebnisse dieser Messungen werden zusammen mit den an einigen anderen reinen Metallen erhaltenen in einer besonderen Veröffentlichung mitgeteilt.³⁾

I. Legierungsreihe In-Pb

Die Schmelzkurve des Systems In-Pb wurde von Kurnakow und Puschin³⁾ festgestellt. Sie ist in Fig. 1 dargestellt und zeigt einen stetigen Verlauf ohne Minimum bzw. Maximum, der auf eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen hindeutet. Dementsprechend zeigt auch das Diagramm des spezifischen Widerstandes⁴⁾ und auch die von uns ge-

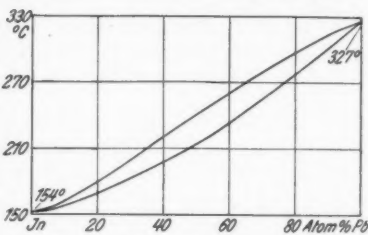


Fig. 1. Schmelzdiagramm In-Pb

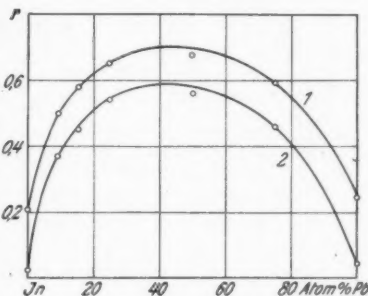


Fig. 2. r -Werte
der In-Pb-Legierungen
1. bei 77,7° abs., 2. bei 20,4° abs.

1) W. Meißner u. H. Franz, *Ztschr. f. Phys.* **65**, S. 30, 1930; W. Meißner u. B. Voigt, *Ann. d. Phys.* [5] **7**, S. 765, 1930.

2) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, *Ann. d. Phys.* [5] **13**, S. 555, 1932.

3) N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **52**, S. 430, 1907.

4) W. Gürtler, *Metallographie II*, S. 308, 1924.

messenen $\frac{R}{R_0} = r$ -Werte (R = Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 = Widerstand bei 0° C) einen kontinuierlichen Verlauf mit dem für eine Legierungsreihe mit unbeschränkter Mischbarkeit charakteristischen Maximum. Der Verlauf der r -Kurven bei 77,7 und 20,4° abs., der analog dem der spezifischen Widerstandskurven ist, ist in Fig. 2 dargestellt. Nach dem Verlauf der r -Kurven wird man annehmen, daß bis zu den tiefsten Temperaturen keine Entmischung oder Umwandlung der Mischkristalle stattfindet. Die Zusammenfassung der gemessenen r -Werte und der dazugehörigen R_0 -Werte gibt Tab. 2.

Tabelle 2
 R_0 , r -Werte und Sprungtemperaturen der In-Pb-Legierungen

Legierung Nr.	Atom-% Pb	R_0 bei 0° C	$\frac{R}{R_0} = r$ bei			Sprung- temp. in ° abs.
			77,7° abs.	20,4° abs.	v. d. Sprung	
—	100	$1,265 \cdot 10^{-2}$	0,251	0,0291 ₇	$7,5 \cdot 10^{-4}$	7,26 (Pb)
1	75	$2,64 \cdot 10^{-2}$	0,593	0,460	0,434	7,05
2	50	$4,09_5 \cdot 10^{-2}$	0,674	0,568	0,547	6,65
3	25	$1,32_5 \cdot 10^{-2}$	0,652	0,542	0,522	5,78
4	15,6	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,583	0,456	0,440	5,19
5	8,9	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,507	0,370	0,357	4,28
—	100% In	$4,578 \cdot 10^{-2}$	0,212 ₅	0,021 ₅	$7,66 \cdot 10^{-4}$	3,39 (In)

Bei der Bestimmung der Sprungpunkte der Legierungen Nr. 1 und 2, die dicht unterhalb des Sprungpunktes von reinem Pb lagen, erfolgte die Temperaturmessung mit Hilfe des Widerstandes der Legierungen selbst, der oberhalb des Bleisprungpunktes als Funktion der Temperatur durch Anschluß an einen Bleiwiderstand bestimmt war. Dicht unterhalb des Bleisprungpunktes wurde die so gewonnene Temperaturwiderstandskurve der Legierung bis zu ihrem Sprungpunkt extrapoliert, was wegen der Kleinheit der Extrapolation zulässig erschien. Die übrigen Sprungpunkttemperaturen wurden mit Hilfe eines geeichten Konstantanwiderstandes bestimmt. Während für die untersuchte Legierungsreihe verschiedene Größen wie der spezifische Widerstand, der r -Wert und vielleicht auch die Härte ein Maximum aufweisen, liegen die Werte der Schmelztemperaturen und wahrscheinlich auch der Gitterkonstanten sämtlich zwischen denen der beiden Komponenten. Einen ganz analogen Verlauf zeigt auch die Kurve der Sprungtemperaturen (Fig. 3). Vom Sprungpunkt des reinen In, 3,4° abs. an findet zunächst ein stärkerer Anstieg des Sprungpunktes

statt, der mit zunehmendem Bleigehalt schwächer wird, so daß die gemessenen Werte zwischen denen der beiden Komponenten auf einer stark gekrümmten Linie liegen. Die beobachteten Sprungintervalle waren sämtlich von der Größenordnung, wie sie aus der in Fig. 4 dargestellten Sprungkurve einer Legierung mit 8,9 Atom-Proz. Pb hervorgeht. Für diese Legierung sind die gemessenen r -Werte in Tab. 3 zusammengestellt und in Fig. 4

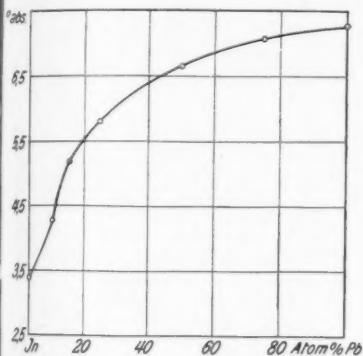


Fig. 3. Sprungpunkte der In-Pb-Legierungen

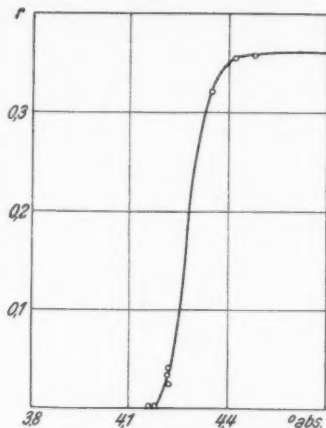


Fig. 4. Sprungkurve von In-Pb Nr. 5 mit 8,9 Atom-Proz. Pb

Tabelle 3

Widerstand von In-Pb Nr. 5 und 8,9 Atom-Proz. Pb

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,8	—	0,507	—
20,4	—	0,370	—
4,48	948	0,357	0,19
4,42	906,5	0,354	0,19
4,35	847	0,32 ₂	0,19
4,22	758,7	0,025 ₃	0,22
4,22	757,6	0,042 ₂	0,19
4,21	754,6	0,035	0,25
4,18	731,6	$1,3 \cdot 10^{-8}$	0,25
4,16	728,6	$< 2 \cdot 10^{-7}$	0,25

R_0 bei 273,16° abs. $1,19 \cdot 10^{-3} \Omega$

graphisch dargestellt. Die für die verschiedenen Legierungen gemessenen Sprungtemperaturen sind außer in Fig. 3 auch in Tab. 2 eingetragen.

II. Legierungsreihe Sn-Tl

Von Puschin und Kurnakow¹⁾ und P. Fuchs²⁾ ist das Zustandsdiagramm der Legierungsreihe Sn-Tl auf thermischem und auf mikroskopischem Wege gewonnen worden. Das

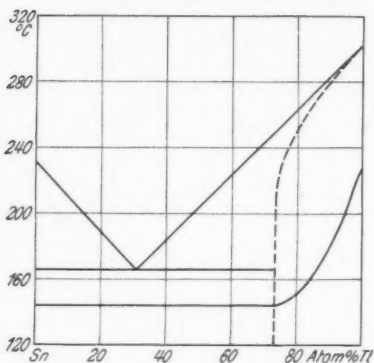


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Sn-Tl

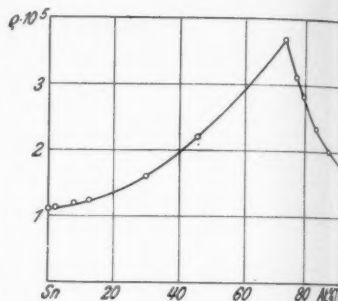


Fig. 6. Spezifischer Widerstand der Sn-Tl-Legierungen bei 0°C

Tabelle 4

R_0 , r -Werte, spez. Widerstand u. Sprungpunkte der Sn-Tl-Legierungen

Nummer	Atom-% Tl	R_0 bei 273,16° abs. in Ω	$\frac{R}{R_0} = r$ bei			Spez. Wider- std. in Ω/cm bei 273,16° abs.	Mittlere Sprung- punkte in ° abs.
			77,7° abs.	20,4° abs.	4,2° abs.		
	100% Tl	$2,419 \cdot 10^{-8}$	0,2343 ₇	0,0314 ₂	0,00140	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,38 (Tl)
1	90	$8,27 \cdot 10^{-8}$	0,482	0,340	0,304	$2,10 \cdot 10^{-5}$	2,65
2	84	$1,89_6 \cdot 10^{-7}$	0,636	0,535	0,505	$2,65 \cdot 10^{-5}$	2,83
3	79,5	$1,39_7 \cdot 10^{-7}$	0,682	0,595	0,583	$2,86 \cdot 10^{-5}$	3,31
4	76,7	$1,30_6 \cdot 10^{-7}$	0,716	0,634	0,622 ₅	$3,13 \cdot 10^{-5}$	3,96
5	73	$1,42 \cdot 10^{-7}$	0,722	0,644	0,632	$3,69 \cdot 10^{-5}$	4,13
6	46,5	$8,45 \cdot 10^{-8}$	0,239	0,038 ₄	0,021	$2,20 \cdot 10^{-5}$	4,08
7	30	$7,59 \cdot 10^{-8}$	0,305	0,066 ₅	0,045	$1,65 \cdot 10^{-5}$	4,08
8	12,7	$3,88 \cdot 10^{-8}$	0,240	0,040	0,0175	$1,26 \cdot 10^{-5}$	~4,14
9	8	$9,61 \cdot 10^{-8}$	0,242	0,048 ₅	0,020	$1,23 \cdot 10^{-5}$	~4,20
10	2	$7,21_5 \cdot 10^{-8}$	0,234	0,044	0,022	$1,14 \cdot 10^{-5}$	~3,96
	100% Sn	0,970	0,2104	0,0119	$7,89 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	3,69 (Sn)

1) N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **30**. S. 106. 1902.

2) P. Fuchs, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **107**. S. 308. 1919.

Schmelzdiagramm ist in Fig. 5 dargestellt. Thallium löst demnach bis zu 27 Atom-Proz. Sn unter Bildung homogener Mischkristalle. Das anschließende Eutektikum besteht aus einem Gemenge von Grenzmischkristall und reinem Zinn. Die Werte des spezifischen Widerstandes der verschiedenen Legierungen bei 0° C und ebenso die r -Werte bei der Temperatur des flüssigen N₂ und flüssigen H₂, die Tab. 4 enthält, zeigen den für eine Mischkristallreihe charakteristischen starken Anstieg bis zur Grenzkonzentration. Aus den r -Werten ist eine Verengung des Mischkristallgebietes bis zu den tiefsten Temperaturen nicht zu erkennen. Doch deuten verschiedene andere Erscheinungen darauf hin, daß eine solche stattgefunden hat.

Die Sprungkurven der untersuchten Legierungen

Nr. 1—10 sind in Fig. 8—14 dargestellt. Die Zusammenfassung der Meßergebnisse enthalten die Tabellen 5—14. Die Abhängig-

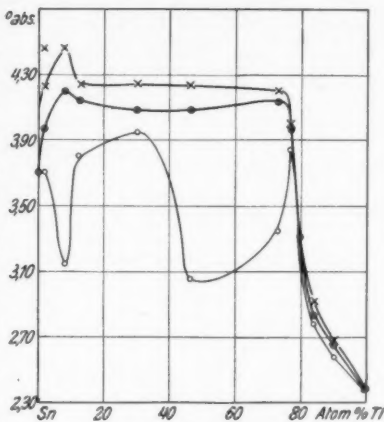


Fig. 7. Sprungpunkte der Sn-Tl-Legierungen
 × Beginn des Sprunges
 ⊗ Mitte des Sprunges
 ○ Ende des Sprunges

Tabelle 5

Widerstand von Sn-Tl Nr. 1 mit 90 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,8	—	0,482 ₅	—
20,40	—	0,340	—
4,24	772,6	0,304 ₃	0,287
2,79	130	0,301 ₃	—
2,68	108	0,300 ₃	—
2,64	101	0,0435	0,054
2,61	96	0,0161	—
2,59	93	6,2 · 10 ⁻⁴	—
2,58	90	< 1 · 10 ⁻⁶	—

R_0 bei 273,16° abs. $8,27_0 \cdot 10^{-3} \Omega$

keit der Sprungpunkte von der Konzentration gibt Fig. 7. Der Beginn des Sprungs ist mit einem Kreuz, die Stelle der Sprungkurve, die durch den halben Widerstandswert gegeben ist, mit einem Kreuz im Kreis und das Ende des Sprunges mit einem Kreis in dem Diagramm bezeichnet.

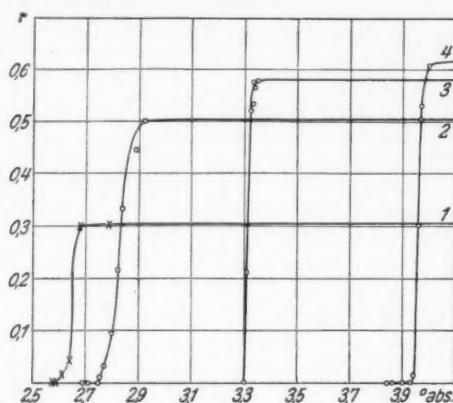


Fig. 8. Sprungkurven von Sn-Tl Nr. 1—4 mit 90, 84, 79,5 und 76,7 Atom-Proz. Tl

Tabelle 6
Widerstand von Sn-Tl Nr. 2 mit 84 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,8	—	0,636 ₆	—
20,4	—	0,535	—
4,24	772,6	0,505 ₆	0,287
2,92	161,5	0,500	0,05
2,89	152	0,445	—
2,84	141	0,323	—
2,82	136,5	0,214	—
2,80	131	$9,4 \cdot 10^{-2}$	—
2,77	125,5	$3,2 \cdot 10^{-2}$	—
2,75 ₈	122,5	$1,3 \cdot 10^{-2}$	—
2,75	121	$3,4 \cdot 10^{-3}$	—
2,71	114	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—
2,70	111,5	$5 \cdot 10^{-5}$	—
2,69	110	$< 5 \cdot 10^{-5}$	—

R_0 bei 273,16° abs. $1,89_6 \cdot 10^{-3} \Omega$

Der
rungs-
t, mit
einem

Das große Sprungintervall von 4,2 bis 3,3° abs. der Legierung 5 (Fig. 9) mit der Zusammensetzung der von den obengenannten Forschern angegebenen Grenzkonzentration läßt darauf schließen, daß zwei Komponenten mit verschiedenen Sprungpunkten vorhanden sind, so daß man demnach einen geringen eutektischen Zerfall annehmen muß. Die Komponente mit dem tieferen Sprungpunkt muß die durchgehende Phase sein. Der Schnittpunkt der Verlängerung der Sprungpunkte der eutektischen Legierungen 5, 6 und 7, die eine Horizontale bei ungefähr 4,1° abs. darstellt, und der der Mischkristallkurve liegt bei ungefähr 76 Proz. Tl. Dies dürfte die Zusammensetzung eines Grenzmischkristalls sein, der im tieferen Temperaturgebiet beständig ist. Sein Sprungpunkt liegt bei ungefähr 4,1° abs. Die Sprungtemperaturen der Mischkristallegierungen liegen auf einer ge-

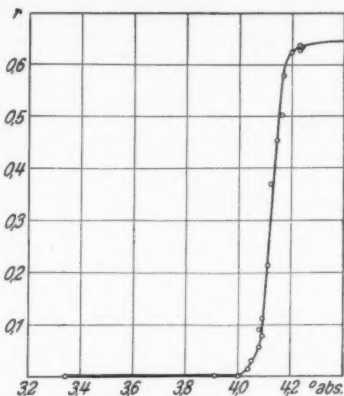


Fig. 9. Sprungkurve von Sn-Tl Nr. 5 mit 73 Atom-Proz. Tl

Tabelle 7

Widerstand von Sn-Tl Nr. 3 mit 79,5 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,37
77,61	—	0,681 ₉	0,23
20,42	—	0,595 ₁	—
4,23	763	0,583	0,50
3,35	299,1	0,580	0,21
3,34	295,1	0,567	—
3,33	293	0,576	—
3,33	291,1	0,533 ₁	—
3,325	290,1	0,523	—
3,32	289	0,521	—
3,32	288	0,522	—
3,31	283	0,215	—
3,30	275	< 2·10 ⁻⁷	—

R_0 bei 273,16° abs. $1,397 \cdot 10^{-2} \Omega$

krümmten Linie. In der Nähe der Grenzkonzentration rufen schon geringe Variationen der Zusammensetzung des Mischkristalls eine erhebliche Änderung der Sprungtemperatur hervor. Durch Extrapolation der Sprungkurve ermittelt, würde der Sprungpunkt

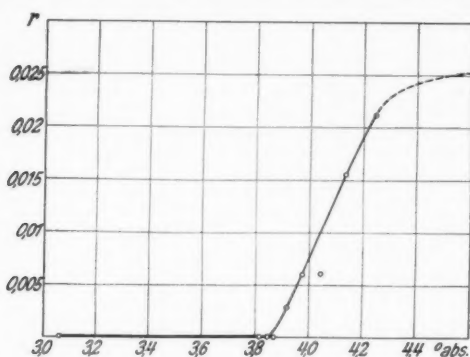


Fig. 10. Sprungkurve von Sn-Tl Nr. 6 mit 46,5 Atom-Proz. Tl

eines Grenzmischkristalls von der Zusammensetzung 73 Atom-Proz. Tl, wie ihn Legierung 5 bei höherer Temperatur bildet, bei ungefähr 4,5° abs. liegen. Vielleicht ist es möglich, durch

Tabelle 8

Widerstand von Sn-Tl Nr. 4 mit 76,7 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,66	—	0,715 ₈	—
20,41	—	0,634 ₁	—
4,16	720	0,622 ₄	—
4,00	628	0,610	0,255
3,97	607,5	0,532 ₅	—
3,97	606,0	0,505 ₅	—
3,96	599,5	0,301 ₈	—
3,94	589,5	0,0140 ₁	—
3,93	582	$2,38 \cdot 10^{-3}$	—
3,90	561,8	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—
3,86	541	$8,8 \cdot 10^{-5}$	—
3,84	532,5	$> 4 \cdot 10^{-7}$	—

R_0 bei 273,16° abs. $1,300 \cdot 10^{-3} \Omega$

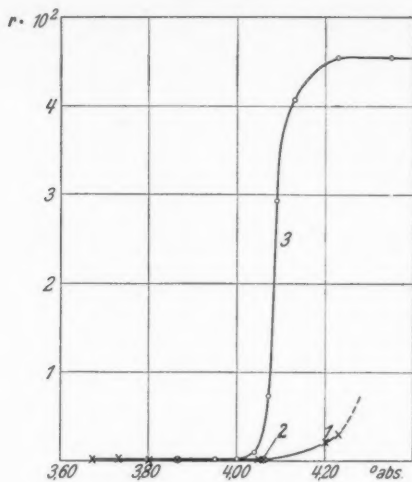


Fig. 11. Sprungkurve von Sn-Tl Nr. 7 (Eutektikum)
mit 30 Atom-Proz. Tl

1. × Beobachtungen mit 0,16 Amp. Meßstrom
2. ⊗ " " 0,0048 Amp. Meßstrom
3. ○ " " 0,0048 " nach 24-stündigem Tempern

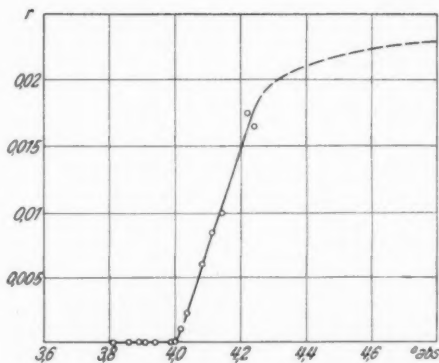


Fig. 12. Sprungkurve von Sn-Tl Nr. 8
mit 12,7 Atom-Proz. Tl

Tabelle 9

Widerstand von Sn-Tl Nr. 5 mit 73 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,23
77,61	—	0,722	—
20,42	—	0,644 ₈	—
4,23	763	0,636 ₁	0,52
4,24	770,6	0,631 ₅	0,018
4,23	764,6	0,628 ₃	—
4,22	757,6	0,626 ₄	—
4,20	745,7	0,622 ₅	—
4,17	727,7	0,577	—
4,16	717,8	0,502	—
4,14	707,8	0,455	—
4,12	695,8	0,368	—
4,11	688,8	0,213	—
4,09	681,9	0,113	—
4,09	679,9	9,65 · 10 ⁻²	—
4,09	677,9	7,67 · 10 ⁻²	—
4,08	674,9	8,46 · 10 ⁻²	—
4,08	673,9	5,43 · 10 ⁻²	—
4,05	654,9	2,9 · 10 ⁻²	—
4,04	647,9	1,2 ₈ · 10 ⁻²	—
4,00	624	1,7 · 10 ⁻⁴	—
3,94	589,1	2,17 · 10 ⁻⁴	0,214
3,91	569,2	1,2 · 10 ⁻⁴	—
3,34	295,1	< 2 · 10 ⁻⁷	—

 R_0 bei 273,16° abs. $1,420 \cdot 10^{-2} \Omega$

Tabelle 10

Widerstand von Sn-Tl Nr. 6 mit 46,5 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,53	—	0,239 ₁	—
20,40	—	0,0384	—
4,24	772,6	0,0210	0,3
4,13	700,8	1,56 · 10 ⁻²	0,05
4,04	648	6,1 · 10 ⁻³	—
3,97	610,1	5,97 · 10 ⁻³	—
3,91	568,1	2,8 · 10 ⁻³	—
3,87	548,2	6,6 · 10 ⁻⁴	—
3,84	528,3	1,5 · 10 ⁻⁴	—
3,81	508,4	7,6 · 10 ⁻⁵	—
3,79	498,4	7,6 · 10 ⁻⁵	—
3,06	199,4	< 2 · 10 ⁻⁶	—

 R_0 bei 273,16° abs. $8,45 \cdot 10^{-2} \Omega$

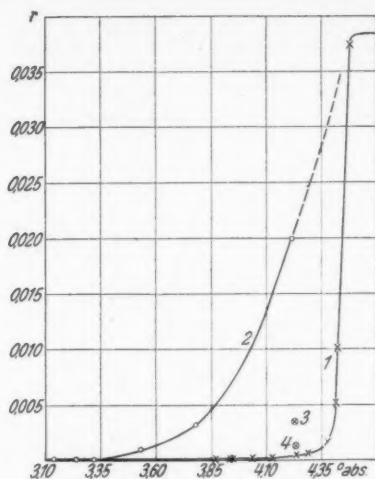


Fig. 13. Sprungkurve von Sn-Tl Nr. 9 mit 8 Atom-Proz. Tl
 1. \times Beobachtungen mit 0,05 Amp. Meßstrom
 nach längerem { 2. \circ " " 0,19 " " 0,12 " " Amp.
 Tempern { 3. u. 4. \otimes " " 0,25 bzw. 0,12 Amp.
 Meßstrom

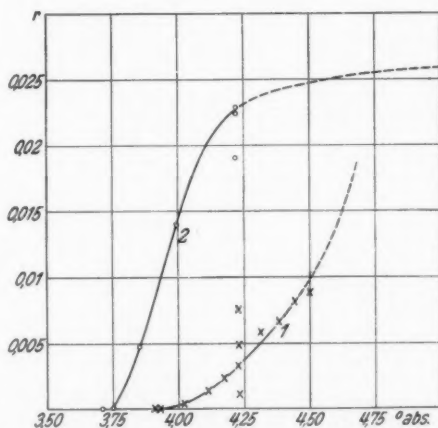


Fig. 14. Sprungkurve von Sn-Tl Nr. 10 mit 2 Atom-Proz. Tl
 1. \times Beobachtungen mit 0,05 und 0,01 Amp. Meßstrom
 2. \circ " " 0,19 Amp. Meßstrom nach längerem Tempern

Tabelle 11
Widerstand von SnTl Nr. 7 mit 30 Atom-Proz. Tl

Nummer	Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
1	273,16	—	1,03	—
2	273,16	—	1	{ nach der He- Verflüssigung 0,167
3	4,23	762,4	$3 \cdot 10^{-3}$	
4	4,20	742,7	$2,15 \cdot 10^{-3}$	—
5	4,05	654,9	$7,1 \cdot 10^{-4}$	—
6	4,05	654,9	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—
7	3,80	507,5	$4,1 \cdot 10^{-4}$	—
8	3,73	469,5	$2,5 \cdot 10^{-5}$	—
9	3,67	434,7	$< 5 \cdot 10^{-7}$	—
10	3,86	538,3	$< 5 \cdot 10^{-7}$	0,0048
11	3,92	578,2	$4 \cdot 10^{-4}$	—
12	4,06	661,9	$8 \cdot 10^{-4}$	—
13	77,52	—	0,305 ₈	0,12
14	20,42	—	0,066 ₅	—
15	4,35	929,9	0,045 ₆	0,11
16	4,23	762,6	0,045 ₆	—
17	4,13	697,8	0,040 ₇	0,0048
18	4,09	677,8	0,023 ₂	—
19	4,07	664,8	$7,1_8 \cdot 10^{-3}$	—
20	4,04	651,9	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
21	4,00	624	$2 \cdot 10^{-4}$	—
22	3,95	594,1	$< 2 \cdot 10^{-5}$	—

R_0 bei 273,16° abs. $8,35 \cdot 10^{-3} \Omega$ für Beobachtung 1—12

R_0 „ 273,16° abs. $7,59 \cdot 10^{-3} \Omega$ „ „ 13—22

rasches Abschrecken eine Unterkühlung des Mischkristalls Nr. 5 zu erhalten und damit eine Erhöhung der Sprungtemperatur auf 4,5° abs. zu erreichen.

Das Eutektikum besteht aus zwei Phasen, deren Sprungpunkte bei ungefähr 4,1° abs. bzw. bei dem Sprungpunkt des reinen Zinns 3,7° liegen würden, je nachdem die eine oder die andere Phase eine durchgehende Leitungsbahn genügender Dicke bildet. In Wirklichkeit liegen hier die Verhältnisse wesentlich komplizierter, da die Verteilung der beiden Komponenten einen von vielen Faktoren abhängenden unregelmäßigen Charakter tragen wird. Nur dadurch sind die großen Sprungintervalle und die starke Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke zu erklären. Bei geringem Thalliumgehalt (eutektischen Legierungen mit 2,4 und 8 Atom-Proz. Thallium)

Tabelle 12

Widerstand von Sn-Tl Nr. 8 mit 12,7 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,62	—	0,240 ₃	—
20,40	—	0,0400	—
4,24	776,6	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,30
4,22	756	$1,75 \cdot 10^{-2}$	0,31
4,14	711	$1,02 \cdot 10^{-2}$	—
4,11	687,8	$8,54 \cdot 10^{-3}$	—
4,08	673,4	$5,94 \cdot 10^{-3}$	—
4,03 ₅	647,4	$2,03 \cdot 10^{-3}$	—
4,02	635,9	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
4,00 ₅	629,4	$< 3 \cdot 10^{-6}$	0,055
4,00	627,4	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,31
4,00	626	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,145
3,99	623	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,31
3,99	623	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,44
3,98	615,1	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,31
3,94	588	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—
3,91	569	$7,8 \cdot 10^{-5}$	—
3,89	560,2	$5 \cdot 10^{-6}$	0,15
3,89	560,2	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,32
3,89	560,2	$8 \cdot 10^{-5}$	0,40
3,89	560,2	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,64
3,88	555,2	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,31
3,86	543,0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	—
3,84	531,8	$7 \cdot 10^{-6}$	—
3,81	510,4	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—
3,81	510,4	$< 2 \cdot 10^{-6}$	0,82

 R_0 bei 273,16° abs. $3,88 \cdot 10^{-3} \Omega$

ist der Beginn des Sprunges undeutlich: Der Verlauf der Sprungkurven (Fig. 13 und 14) weist einen allmählichen Abfall bis zur völligen Supraleitfähigkeit auf, der stark abhängig ist von dem durch die Belastungsstromstärke hervorgerufenen Magnetfeld. Die Kurven 1—2 der Fig. 13—14 sind an den gleichen Legierungsproben nach mehreren Wochen mit verschiedener Belastungsstromstärke gemessen worden. Die Verschiedenheit der Abfallskurve beruht wahrscheinlich auf einem bei Zimmertemperatur eingetretenen Nachtempern, das durch eine Konzentrationsverschiebung des im Eutektikum enthaltenen Mischkristalls erklärt werden kann. Der Beginn des Abfalles läßt sich in den Fällen, in denen er nicht direkt aus den Sprungkurven selbst zu entnehmen ist, durch den Schnittpunkt der

Tabelle 13

Widerstand von Sn-Tl Nr. 9 mit 8 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,8	—	0,242 ₅	—
20,4	—	0,048 ₂	—
4,48	951,9	0,037 ₄	0,05
4,42	907,1	1,0 · 10 ⁻²	—
4,41	897,3	5,2 · 10 ⁻³	—
4,37	857,3	1,59 ₅ · 10 ⁻³	—
4,28	797,5	7,0 ₆ · 10 ⁻⁴	—
4,23	767,6	5,0 · 10 ⁻⁴	—
4,23	767,6	1,8 ₀ · 10 ⁻⁴	0,01
4,23	767,6	1,1 · 10 ⁻³	0,12
4,23	767,6	3,4 · 10 ⁻³	0,25
4,22	757,6	3,9 ₀ · 10 ⁻⁴	0,05
4,12	697,8	1,9 · 10 ⁻⁴	—
4,03	644,3	1,1 · 10 ⁻⁴	—
3,94	591,1	5,7 · 10 ⁻⁵	—
3,93	583,2	3,4 · 10 ⁻⁵	—
3,86	543,3	< 1 · 10 ⁻⁶	—
4,22	759,7	0,020 ₈	0,19
3,78	493,5	3,2 ₉ · 10 ⁻³	—
3,53	371,9	1 · 10 ⁻³	—
3,32	285	6,3 · 10 ⁻⁵	—
3,24	259,1	8 · 10 ⁻⁶	—
3,14	225	< 2 · 10 ⁻⁶	—

 R_0 bei 273,16° abs. $9,61 \cdot 10^{-3} \Omega$

Verlängerung der normalen Widerstandsabfallkurve mit der extrapolierten Sprungkurve bestimmen und liegt bei den oben angeführten Widerständen, für welche die Meßergebnisse in den Kurven (Fig. 13 und 14) dargestellt sind, bei ungefähr 4,5° abs. oder einer noch etwas höheren Temperatur. Diese gemessene Temperatur steht ganz im Einklang mit der durch Extrapolation (Fig. 7) gefundenen Sprungtemperatur des durch die thermische Analyse festgestellten Grenzmischkristalls, der bei Abkühlung einen teilweisen Zerfall in Eutektikum erleidet. Man muß demnach annehmen, daß der Beginn des Sprunges bei den Legierungen 8 und 10 durch eine Phase von der Zusammensetzung dieses bei tiefen Temperaturen instabilen Mischkristalls hervorgerufen wird. Durch rasche Abkühlung wird eine Konzentrationsverschiebung des Mischkristalls verhindert. Völlige Supraleitfähigkeit wird ungefähr bei dem Sprungpunkt des reinen

Tabelle 14

Widerstand von SnTl Nr. 10 mit 1,8 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,54	—	0,234 ₇	—
20,44	—	0,044 ₈	—
4,50	971,9	8,8 ₃ · 10 ⁻³	0,05
4,44	921,1	7,9 ₉ · 10 ⁻³	—
4,38	873,3	6,6 ₂ · 10 ⁻³	—
4,31	822,4	5,7 ₉ · 10 ⁻³	—
4,23	766,6	4,9 ₆ · 10 ⁻³	—
4,23	767,6	7,5 ₇ · 10 ⁻³	0,25
4,23	767,6	3,3 · 10 ⁻³	0,05
4,23	767,6	1,0 · 10 ⁻³	0,01
4,17	727,7	2,16 ₈ · 10 ⁻³	0,05
4,11	689,8	1,32 ₃ · 10 ⁻³	—
4,02	638	4,14 · 10 ⁻⁴	—
3,93	584,1	2,9 · 10 ⁻⁵	—
3,93	584,1	2,9 · 10 ⁻⁴	0,1
3,91	568,2	< 1 · 10 ⁻⁶	0,05
4,22	760,7	0,022 ₁	0,191
4,22	759,7	0,022 ₀	—
4,22	759,7	0,019	0,049
3,99	620,2	0,014	0,191
3,85	537,4	4,7 · 10 ⁻³	—
3,75	477,6	5 · 10 ⁻⁵	—
3,71	453,6	< 3 · 10 ⁻⁶	—

 R_0 bei 273,16° abs. $7,21_5 \cdot 10^{-8} \Omega$

Zinns eintreten. In einzelnen Fällen (z. B. Leg. 9, Fig. 13) tritt aber völlige Supraleitfähigkeit erst erheblich unterhalb des Sprungpunktes des reinen Zinns ein. Dies kommt vielleicht dadurch zustande, daß infolge unregelmäßiger Verteilung der beiden Phasen die durchgehende Zinnphase stellenweise sehr dünn und daher die Belastungsstromstärke zu stark war.

III. Legierungsreihe Pb-Hg

Aus dem von Puschin¹⁾ und Jänecke²⁾ aufgestellten Schmelzdiagramm (Fig. 15) ergibt sich eine einseitige Löslichkeit von Hg in Pb bis zu 34,7 Atom-Proz. Hg. Das anschließende Eutektikum ist offenbar ein heterogenes Gemenge

1) N. A. Puschin, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **36**. S. 209. 1903.

2) E. Jänecke, Ztschr. f. phys. Chem. **60**. S. 399. 1907.

von reinem Hg und dem Grenzmischkristall. Der Zusatz von Hg zu Pb ruft eine Härtung des Bleis hervor. Die eutektischen Legierungen mit geringem Hg-Gehalt sind brüchig, und die

mit höherem Hg-Gehalt plastisch und schließlich flüssig, so daß die von uns untersuchte Legierung Nr. 8 mit 68 Proz. Hg in einem Glasröhrchen mit eingeschmolzenen Platinelektroden untersucht werden mußte. Eine Bestimmung des spezifischen Widerstandes wurde nicht ausgeführt. Fig. 16 und Tab. 15 geben die bei 77,7 und 20,4° abs. gemessenen r -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration wieder. Die r -Kurven zeigen einen

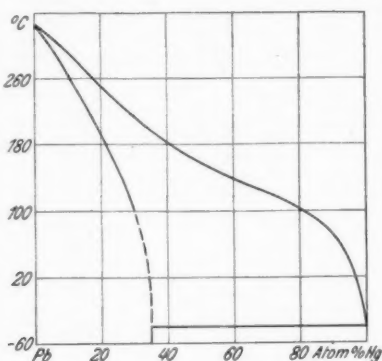


Fig. 15. Schmelzdiagramm von Pb-Hg

analogen Verlauf wie die Kurven für den spezifischen Widerstand, die allerdings nur für das eutektische Gebiet von verschiedenen Forschern oberhalb 0°C untersucht worden sind.¹⁾

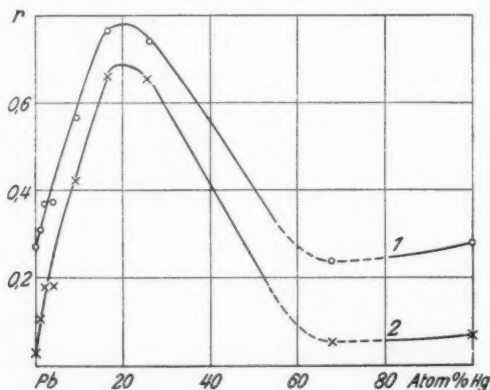


Fig. 16. r -Werte der Pb-Hg-Legierungen
1. bei 77,7° abs., 2. bei 20,4° abs.

1) W. Guertler, *Metallographie* II. S. 618. 1924.

Tabelle 15

 R_0 -, r -Werte und Sprungpunkte der Pb-Hg-Legierungen

Nr.	Atom-% Hg	R_0 bei 0° C in Ω	$\frac{R}{R_0} = r$ bei			Sprung- punkt ° abs.
			77,7 ° abs.	20,4 ° abs.	vor dem Sprung	
	100 % Pb	$1,265 \cdot 10^{-2}$	0,251	0,0291 ₇	$7,5 \cdot 10^{-4}$	7,26 (Pb)
1	1	$3,45 \cdot 10^{-3}$	0,310	0,107	0,0742	7,26
2	2	$2,58 \cdot 10^{-3}$	0,369	0,178	0,148	7,26
3	4	$3,35 \cdot 10^{-3}$	0,374	0,180	0,154	~ 7,20
4	9,3	$4,80 \cdot 10^{-3}$	0,564	0,426	0,402	~ 7,1 ₆
5	16,4	$8,82 \cdot 10^{-3}$	0,760	0,664	0,642	6,6 ₆
6	25,6	$2,01_6 \cdot 10^{-3}$	0,742	0,658	0,637	5,7 ₆
7	68	$6,50 \cdot 10^{-3}$	0,241	0,053	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,16
	100	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,282 ₈	0,064 ₀	$1,9_1 \cdot 10^{-3}$	4,14 (Hg)

Diese stellten fest, daß bei den flüssigen Pb-Amalgamen mit steigendem Bleigehalt die elektrische Leitfähigkeit des reinen Hg erhöht wird bis zu einem Maximum, das bei ungefähr 70 Proz. Hg liegt. Dieser Befund steht vollkommen im Einklang mit dem Verlauf unserer r -Kurven bei tiefen Temperaturen. Der r -Wert der eutektischen Legierung mit 68 Proz. Hg ist bei 77,7, 20,4 und 4,2° abs. kleiner als der des reinen Quecksilbers (Tab. 16). Diese merkwürdige Erscheinung wurde auch bei anderen Amalgamen beobachtet. Sie ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß in der Legierung eine besser leitende Verbindung des Quecksilbers mit Blei vorhanden ist. Eine sichere Bestätigung dieser Vermutung läßt sich aus dem Verlauf der Sprungkurve, die in Fig. 17 dar-

Tabelle 16

Widerstand von Pb-Hg Nr. 7 mit 68 Atom-Proz. Hg

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,52	—	0,239 ₇	—
20,40	—	0,053	—
4,23	767,6	$2,5_1 \cdot 10^{-4}$	0,01
4,23	767,6	$1,9_4 \cdot 10^{-4}$	0,05
4,23	767,6	$2,0_2 \cdot 10^{-4}$	0,126
4,23	767,6	$1,9_7 \cdot 10^{-4}$	0,254
4,19	737,7	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,05
4,16	722	$6_6 \cdot 10^{-5}$	0,05
4,15	715	$< 1 \cdot 10^{-5}$	0,05

 R_0 bei 273,16° abs. $6,50 \cdot 10^{-3} \Omega$

gestellt ist, nicht ableiten, da die Sprungtemperatur der Legierung fast mit der des reinen Hg übereinstimmt.

Solange der Quecksilberzusatz zum Blei geringer als 9 Atom-Proz. ist, wird der Sprungpunkt des Pb nur un-

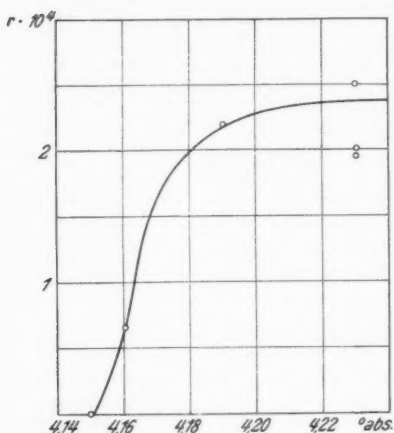


Fig. 17. Sprungkurve von Pb-Hg Nr. 7 mit 68 Atom-Proz. Hg

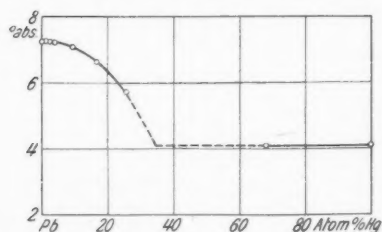


Fig. 18. Sprungpunkte der Pb-Hg-Legierungen

20 Atom-Proz. untersucht worden. Es findet dabei eine Kontraktion des Gitters um $0,08 \text{ \AA} = 1,6 \text{ Proz.}$ statt.

IV. Legierungsreihe In-Tl

Weit verwickelter als bei den bisher beschriebenen Systemen liegen die Verhältnisse bei Legierungen mit beiderseitiger

merklich erniedrigt. Erst mit steigendem Hg-Gehalt des Pb findet ein stärkerer Abfall der Sprungpunktskurve statt. Die gemessenen Sprungpunkte der Legierungen sind in Fig. 18 eingetragen. Der Schnittpunkt der Verlängerungen der Verbindungslinie des Sprungpunktes der eutektischen Legierung Nr. 7 mit dem des reinen Hg und der Sprungpunktskurve des Mischkristallgebietes liegt bei ungefähr 35 Atom-Proz. Hg. Diese Legierung ist auch der auf metallographischem Wege gefundene Grenzmischkristall. Allerdings würde der Verlauf der punktiert gezeichneten Sprungpunktskurve in der Nähe der Grenzkonzentration nur im Idealfall zutreffen, wie schon bei dem Sn-Tl-System eingehend erörtert wurde.

Die Änderung der Gitterkonstante des Bleis ist von v. Simson¹⁾ bei einem Hg-Zusatz bis zu

1) Cl. v. Simson, *Ztschr. f. phys. Chem.* **109**, S. 183, 1924.

Mischbarkeit der Komponenten und einem eutektischen Gebiet bei mittleren Konzentrationen, wie es das System In-Tl enthält.

Das in Fig. 19 dargestellte Schmelzdiagramm dieses Systems ist nach den von Kurnakow und Puschin¹⁾ gemessenen Daten konstruiert worden. Weitere Untersuchungen und genauere Messungen zur Festlegung des Zustandsdiagrammes sind bisher nicht ausgeführt worden. Das eutektische Gebiet liegt bei 180°C zwischen 48 und 56 Atom-Proz. Tl und besteht aus einem Gemenge der beiden Grenzmischkristalle In in Tl (α) und Tl in In (β). Mit fallender Temperatur findet eine Verbreiterung des eutektischen Gebietes statt, die in Fig. 20 schematisch angegeben ist. Die Festlegung der Grenzen geschah mit Hilfe von Widerstandsmessungen.

Die Unstetigkeiten im Verlauf der Isothermen des spezifischen Widerstandes bei 77,7, 20,4 und 4,2° abs., die in Fig. 21 und Tab. 17 enthalten sind, geben die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle bei den betreffenden Temperaturen an. Auf Grund theoretischer Erwägungen ist zu erwarten, daß bei 0° abs. nur ein vollkommen geordneter Zustand stabil ist. Die Mischkristallphase würde in ihre Komponenten zerfallen oder eine geordnete Gitterform annehmen. Infolge der bei tiefen Temperaturen äußerst kleinen Diffusionsgeschwindigkeit wird dieser Fall praktisch nicht eintreten. In Fig. 20 ist durch

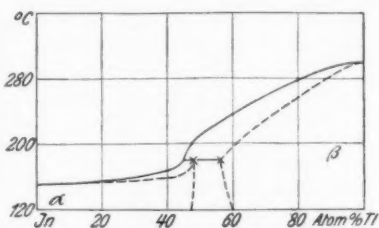


Fig. 19. Schmelzdiagramm von In-Tl

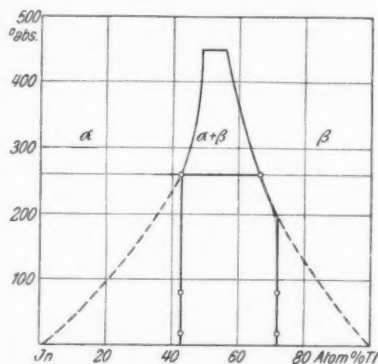


Fig. 20. Grenzen des eutektischen Gebietes in Abhängigkeit von der Temperatur

1) N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, Ztschr. f. anorg. Chem. 52. 8. 430. 1907.

Legierung Nr.	Atom-% Ti	R_0 bei 0°C in Ω	$\frac{R}{R_0} = r$ bei ° abs.		
			77,7	20,4	4,2
	100	$2,419 \cdot 10^{-3}$	0,234 ₃	0,0314 ₂	0,0014 ₀
1	83,5	$8,55 \cdot 10^{-3}$	0,438	0,275	0,231
2	76	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,547	0,352	0,327
3	72	$2,37 \cdot 10^{-2}$	0,545	0,423	0,406 ₆
4	66,6	$2,75 \cdot 10^{-2}$	0,545	0,416	0,384
5	63	$4,07 \cdot 10^{-2}$	0,544	0,421	0,386
6	56,7	$1,28 \cdot 10^{-2}$	0,527	0,409 ₇	0,390
7	51	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,529	0,413	0,395
8	48,3	$1,29 \cdot 10^{-2}$	0,532	0,415	0,391
9	45,7	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,537	0,415	0,398
10	43	$9,68 \cdot 10^{-2}$	0,536	0,415	0,387
11	42	$3,98 \cdot 10^{-2}$	0,529	0,409	0,390
12	36	$1,79 \cdot 10^{-2}$	0,533	0,396	0,376
13	27	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,486	0,353 ₄	0,332
14	12,3	$4,69 \cdot 10^{-3}$	0,409	0,257	0,237
	100% In	$4,578 \cdot 10^{-3}$	0,212 ₆	0,021 ₆	$1,5 \cdot 10^{-3}$

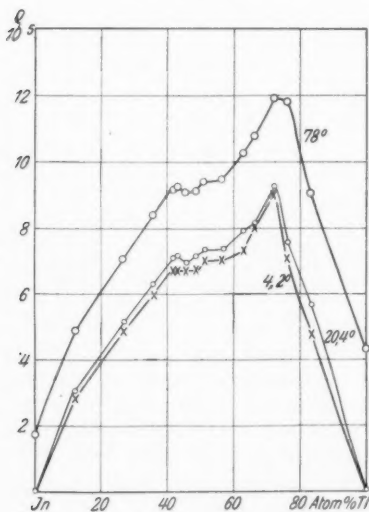


Fig. 21. Spezifischer Widerstand der In-Ti-Legierungen bei 77,7, 20,4 und 4,2° abs.

die gestrichelte Linie der ideale Verlauf der Zerfallskurven bei tiefen Temperaturen angedeutet. Eine genaue Bestimmung der Grenzlinie der α - und β -Mischkristalle ist nicht möglich, da infolge von Unterkühlungserscheinungen und von unvollkommenen Gleichgewichtseinstellungen die Meßwerte schwanken.

Die nach verschiedenen Abkühlungen auf tiefe Temperaturen gemessenen R_0 -Werte für Legierungen, deren Konzentrationen in der Nähe der Grenzmischkristalle liegen, weisen oft Unterschiede bis zu 10 Proz. auf.

Die Sprungkurven der

Tabelle 17

und Sprungpunkte der In-Tl-Legierungen

Spezifischer Widerstand in Ω cm bei ° abs.				Sprungpunkt in ° abs.
273,16	77,7	20,4	4,2	
$1,75 \cdot 10^{-5}$	$4,33 \cdot 10^{-6}$	$8,24 \cdot 10^{-7}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	2,38
$2,06 \cdot 10^{-5}$	$9,04 \cdot 10^{-6}$	$5,68 \cdot 10^{-6}$	$4,77 \cdot 10^{-6}$	3,24
$2,66 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$7,63 \cdot 10^{-6}$	$7,05 \cdot 10^{-6}$	3,61
$2,18 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$9,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	3,74
$1,95 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$8,16 \cdot 10^{-6}$	$8,05 \cdot 10^{-6}$	3,60 (3,69)
$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$7,96 \cdot 10^{-6}$	$7,30 \cdot 10^{-6}$	3,62
$1,80 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$7,36 \cdot 10^{-6}$	$7,02 \cdot 10^{-6}$	2,47
$1,77 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$7,01 \cdot 10^{-6}$	2,46 _s
$1,72 \cdot 10^{-5}$	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$7,15 \cdot 10^{-6}$	$6,72 \cdot 10^{-6}$	2,49
$1,68 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-6}$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	2,55
$1,73 \cdot 10^{-5}$	$9,25 \cdot 10^{-6}$	$7,17 \cdot 10^{-6}$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	2,63
$1,73 \cdot 10^{-5}$	$9,14 \cdot 10^{-6}$	$7,06 \cdot 10^{-6}$	$6,70 \cdot 10^{-6}$	2,65
$1,58 \cdot 10^{-5}$	$8,42 \cdot 10^{-6}$	$6,26 \cdot 10^{-6}$	$5,95 \cdot 10^{-6}$	3,21
$1,45 \cdot 10^{-5}$	$7,06 \cdot 10^{-6}$	$5,13 \cdot 10^{-6}$	$4,82 \cdot 10^{-6}$	3,24
$1,19 \cdot 10^{-5}$	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$2,82 \cdot 10^{-6}$	3,24
$8,19 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	3,39

verschiedenen Legierungen, besonders der Legierung Nr. 10 (Fig. 30), zeigen einen Verlauf, der auf die Anwesenheit einer oder mehrerer Phasen mit höherem Sprungpunkt schließen läßt. An sich müßten dieselben eine plötzliche Erniedrigung des Widerstandes der Legierung bei bestimmter Temperatur bewirken. Wenn die Phasen mit höherem Sprungpunkt aber fein verteilt sind, wird der Abfall infolge des Einflusses der Strombelastung nur allmählich erfolgen, so daß das obere Ende der Sprungkurve der Legierung einen flachen Abfall aufweist. Das Schwanken der R_0 -Werte findet seine Erklärung darin, daß die betreffenden Legierungen in einem nichtstabilen Zustand sich befinden, und daß je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit der eutektische Gleichgewichtszustand mehr oder weniger weitgehend erreicht wird. Deshalb kann es möglich sein, daß in dem gebildeten Eutektikum noch teilweise der ursprüngliche Mischkristall vorhanden ist und auch Mischkristalle mit verschiedener Konzentration eingelagert sind. Durch rasches Kühlen auf eine Temperatur, bei der die Diffusion sehr klein ist, ist der vollkommene Ablauf der Umwandlung unterbrochen worden, so daß in einer solchen Legierung verschiedene Mischkristallkonzentrationen mit verschiedenen Sprungpunkten derselben Mischkristallreihen nebeneinander vorliegen können.

In viel stärkerem Maße tritt die Unterkühlung bei den β -Mischkristallen in Erscheinung, wie man es an der Ausbildung der Spitze im spezifischen Widerstandsdiagramm (Fig. 21) erkennen kann. Ein Zerfall der Legierung 3 mit 72 Atom-Proz. Tl in Eutektikum hat nicht stattgefunden, da die Grenzkonzentrationen der β -Mischkristalle in den benachbarten eutektischen Legierungen Nr. 4 und 5 eine Zusammensetzung aufweisen, die zwischen der der Mischkristalle Nr. 3 und 2 mit 72 und 76 Atom-Proz. Tl liegt, wie aus der Höhe der Sprungtemperaturen zu ersehen ist. Für die Legierung 4 mit 66,6 Proz. Tl läßt sich die Umwandlung nach der raschen Abkühlung von 20°C auf 0°C deutlich verfolgen. Bei Beobachtung des elektrischen Widerstandes bemerkt man im Verlauf mehrerer Stunden einen Widerstandsabfall von $(2,191 \cdot 10^{-2} \Omega)$ auf $2,052 \cdot 10^{-2} \Omega$ ungefähr 6,4 Proz., der für den eutektischen Zerfall der Mischkristalle charakteristisch ist. Dieser Vorgang war vollkommen reversibel, d. h. bei konstanter Zimmertemperatur fand nach längerer Zeit wieder eine Erhöhung des Widerstandes statt. Zwar wurden die Endwerte auf diese Weise nicht erreicht, doch konnte man den Endwert bei 0°C durch

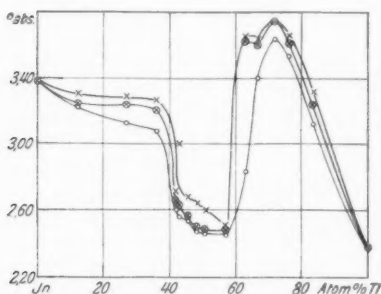


Fig. 22. Sprungpunkte der In-Tl-Legierungen

- × Beginn des Sprunges
- Mitte " "
- Ende " "

Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen N₂ und normales Erwärmen auf 0°C sofort erhalten. Dies kommt offenbar dadurch zustande, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit wachsender Entfernung von der Umwandlungstemperatur zunächst zunimmt und zwar solange, bis die Diffusionsgeschwindigkeit zu klein wird. Auf die ziemlich hohe Diffusionsgeschwindigkeit der niedrig schmelzenden Legierungen bei Zimmertemperatur ist auch

schon von Tammann hingewiesen worden. Bei Erklärung der Fig. 13 und 14 der Sn-Tl-Legierungen ist auch dort auf diesen Vorgang aufmerksam gemacht worden.

Bei den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und des flüssigen Wasserstoffs wurde selbst bei schnellster Abschreckung nach 8 Std. keine Veränderung des Widerstandes mehr beob-

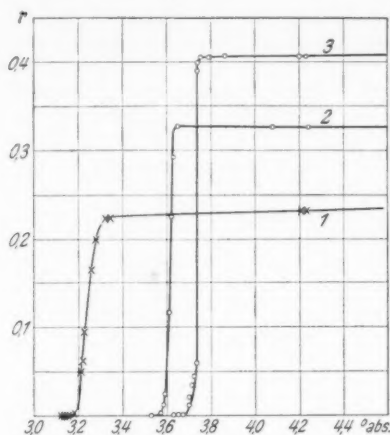


Fig. 23. Sprungkurven von In-Tl Nr. 1–3 mit 83,5, 76 u. 72 Atom-Proz. Tl

Tabelle 18

Widerstand von In-Tl Nr. 1 mit 83,5 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,61	—	0,438 ₂	—
20,42	—	0,275	—
4,23	763	0,231 ₅	0,52
4,21	749,6	0,231	0,21
3,34	293,1	0,224	—
3,32	288,1	0,224	—
3,28	274,1	0,199	—
3,26	267,2	0,164	—
3,23	256,2	0,0967	—
3,22	251,2	0,0623	—
3,21	249,2	0,050	—
3,18	238,2	$2,2 \cdot 10^{-11}$	—
3,15	230,3	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—
3,14 ₅	228,3	$7,9 \cdot 10^{-5}$	—
3,14	226,3	$3,5 \cdot 10^{-5}$	—
3,14	225,3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	—
3,13 ₅	224,4	$5 \cdot 10^{-6}$	—
3,13	222,4	$3 \cdot 10^{-6}$	—
3,12	220,4	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $8,55 \cdot 10^{-3} \Omega$

Tabelle 19

Widerstand von In-Tl Nr. 2 mit 76 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,48	—	0,545 ₁	—
20,4	—	0,352 ₅	—
4,24	772,6	0,325 ₂	0,3
4,08	673	0,327	0,05
3,65	426,2	0,327	—
3,63	416,7	0,293	—
3,62	411,2	0,226	—
3,61	405,2	0,116 ₄	—
3,59	395,4	0,024 ₂	—
3,58	391,4	0,011 ₈	—
3,57	386,2	$6,74 \cdot 10^{-3}$	—
3,53	371,3	$< 7 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $1,55 \cdot 10^{-2} \Omega$

Tabelle 20

Widerstand von In-Tl Nr. 3 mit 72 Atom-Proz. Tl

Nr.	Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
1	273,16	—	1	—
2	77,76	—	0,545	—
3	20,42	—	0,423	0,51
4	4,23	763	0,409 ₃	0,08
5	4,20	742,7	0,406 ₃	—
6	3,87	548,2	0,406	—
7	3,79	498,4	0,405	—
8	3,75	478,5	0,406	—
9	3,74	469	0,400	—
10	3,73 ₅	467,5	0,390	—
11	3,73	464,5	0,0590	—
12	3,72	459,5	0,0473	—
13	3,71 ₅	457,5	0,0346	—
14	3,70	452,5	0,021 ₄	—
15	3,70	448,5	0,013 ₃	—
16	3,67	436,6	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—
17	3,66	429,6	$4,8 \cdot 10^{-4}$	—
18	3,65	424,7	$2,7 \cdot 10^{-4}$	—
19	3,63	416,7	$2,78 \cdot 10^{-5}$	—
20	3,62 ₅	414,7	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—

Für Beobachtung 1—3 R_0 bei 273,16° abs. $2,37 \cdot 10^{-2} \Omega$
 „ „ 4—20 R_0 bei 273,16° abs. $2,39_5 \cdot 10^{-2} \Omega$

achtet. Wir befinden uns hier in einem Temperaturgebiet, in dem ein Platzwechsel wegen der äußerst geringen Wärmebewegung der Atome kaum mehr stattfindet. Versuche, einen Mischkristall von der Zusammensetzung der Legierung 4 mit 66,6 Atom-Proz. Tl durch schnellstes Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Heliums herzustellen, um dadurch eine wesentliche Erhöhung des Sprungpunktes über $3,75^{\circ}$ abs. zu erreichen, sind uns nur zum Teil gelungen. Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: Die Legierungsprobe wurde in einem kleinen elektrischen Ofen, der am Deckel des Heliumgefäßes befestigt war, längere Zeit auf ungefähr 80° erwärmt, so daß sicherlich ein reiner Mischkristall vorliegen mußte, wenn man die bei 180° C bestimmte Grenzzusammensetzung als gültig annahm. Durch eine besondere Vorrichtung konnte die

Tabelle 21

Widerstand von In-Tl Nr. 4 mit 66,6 Atom-Proz. Tl

Temperatur $^{\circ}$ abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,76	—	0,545	0,51
20,42	—	0,416 ₆	—
4,23	763	0,384 ₂	—
3,63	415,6	0,382	0,08
3,62	412,6	0,369	—
3,60	402,7	0,268	—
3,60	399,7	0,178	—
3,59	394,7	0,0551	—
3,58	390,7	$9,22 \cdot 10^{-3}$	—
3,57	388,7	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—
3,56	382,7	$8 \cdot 10^{-4}$	—
3,53	373,8	$3,7 \cdot 10^{-4}$	—
3,50	358,8	$1,6 \cdot 10^{-4}$	—
3,47	348,8	$5,6 \cdot 10^{-5}$	—
3,44	330,9	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—
3,42	322,9	$2 \cdot 10^{-6}$	—
3,40	319,0	$< 2 \cdot 10^{-7}$	—
3,51	362,8	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,088
3,50	361,8	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—
3,51	362,8	$< 8 \cdot 10^{-7}$	0,029
3,51 ₅	365,8	$7 \cdot 10^{-5}$	—
3,54	374,8	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—
3,56	385,8	$2 \cdot 10^{-4}$	0,014
3,56	384,7	$9,6 \cdot 10^{-5}$	—
3,56	384,7	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,0294

 R_0 bei $273,16^{\circ}$ abs. $2,75 \cdot 10^{-2} \Omega$

Tabelle 21a

Nach dem Abschrecken von 353° abs. auf 4,2° abs.

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
4,21	753,5	0,399	0,194
3,82	519,5	0,398 ₂	—
3,75	475,6	0,397 ₇	—
3,70	451	0,395	—
3,69	444	0,387	—
3,69	444	0,017 ₄	—
3,67	438	$6,2_8 \cdot 10^{-3}$	—
3,65	427	$4,54 \cdot 10^{-3}$	—
3,62	409	$3,8 \cdot 10^{-3}$	—
3,56	384	$2,5_3 \cdot 10^{-3}$	—
3,51	362	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—
3,35	298	$3,2 \cdot 10^{-5}$	—
3,15	228	$< 1 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $2,036 \cdot 10^{-2} \Omega$

Tabelle 22

Widerstand von In-Tl Nr. 5 mit 63 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,25
77,66	—	0,544	—
20,41	—	0,421	—
4,22	757	0,386 ₅	—
4,16	720	0,386 ₇	—
3,65	425,7	0,386	—
3,63	413,7	0,217 ₁	—
3,61	406,7	0,090 ₅	—
3,60	402,7	0,0379 ₈	—
3,57	388,7	0,0038	—
3,39	314	0,0024 ₃	—
2,99	180	$7,49 \cdot 10^{-5}$	—
2,83	138,5	$< 4 \cdot 10^{-6}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $4,07 \cdot 10^{-3} \Omega$

Legierung sofort in flüssiges Helium getaucht und auf 4,2° abs. abgekühlt werden. Eine Änderung des Widerstandes in flüssigem Helium wurde während einer längeren Beobachtungsdauer nicht wahrgenommen. Die gleich anschließend vorgenommene Messung der Sprungtemperatur (Fig. 24, Kurve 2) zeigte nur eine unwesentliche Erhöhung um $\frac{1}{10}^\circ$ im Vergleich zu der an der-

Tabelle 23

Widerstand von In-Tl Nr. 6 mit 56,7 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,53	—	0,527	—
20,42	—	0,409	—
4,21	752,6	0,390 ₄	0,40
4,00	628	0,390 ₆	0,41
3,52	367,9	0,390 ₅	—
3,48	349,9	0,390 ₃	—
3,35	299,1	0,390	—
3,24	259,2	0,389 ₃	—
3,02	188,5	0,389	—
2,80	133	0,387 ₅	—
2,65	103	0,385	—
2,50	78,5	0,383	—
2,46 ₆	73	0,145	—
2,47	74	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—
2,46 ₅	73	$< 1 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $1,28 \cdot 10^{-2} \Omega$

Tabelle 24

Widerstand von In-Tl Nr. 7 mit 51 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,23
77,48	—	0,529 ₃	—
20,40	—	0,412 ₇	—
4,22	758,6	0,395 ₂	0,310
3,54	375,8	0,395 ₅	—
3,35	298,1	0,394 ₄	—
2,81	132,6	0,391 ₆	—
2,63	99,7	0,390 ₆	—
2,60	94,7	0,387 ₃	—
2,57	89,7	0,387 ₇	—
2,55	86,7	0,382 ₄	—
2,50	78,7	0,361 ₆	—
2,49	76,3	0,359 ₃	—
2,49	75,8	0,355 ₂	—
2,48	75,3	0,342 ₉	—
2,47	74,3	0,316 ₅	—
2,47	74,3	0,306 ₂	—
2,46 ₅	73,3	0,110	—
2,46 ₅	72,8	$< 2 \cdot 10^{-7}$	—
2,46	71,6	$> 2 \cdot 10^{-7}$	0,82

 R_0 bei 273,16° abs. $1,24 \cdot 10^{-2} \Omega$

selben Legierungsprobe bei langsamer Abkühlung vorher bestimmten Sprungkurve, die in der in Fig. 24 ausgezogenen Kurve 1 dargestellt ist, während die Sprungkurve nach dem Abschrecken punktiert ist.

Die Sprungtemperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Fig. 22 dargestellt. Die einzelnen Sprung-

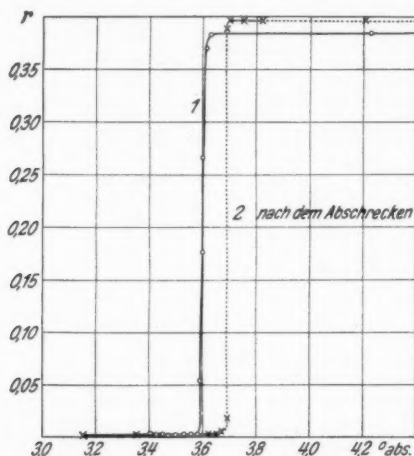


Fig. 24. Sprungkurve von In-Tl Nr. 4 mit 66,6 Atom-Proz. Tl

kurven sind in Fig. 23—34 und die Meßergebnisse in Tabellen 18—31 dargestellt. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen an den vorher beschriebenen Systemen mit ein-

Tabelle 25

Widerstand von In-Tl Nr. 8 mit 48,3 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,40
77,53	—	0,531 ₈	—
20,42	—	0,415 ₈	—
4,30	815,3	0,394 ₄	—
2,51	80	0,298 ₈	—
2,49	76	0,269 ₂	—
2,48	75	$< 1 \cdot 10^{-7}$	—

R_0 bei 273,16° abs. $1,29 \cdot 10^{-2} \Omega$

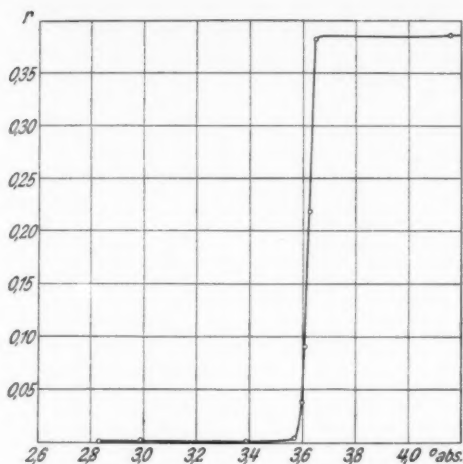


Fig. 25. Sprungkurve von In-Tl Nr. 5 mit 63 Atom-Proz. Tl

Tabelle 26

Widerstand von In-Tl Nr. 9 mit 45,7 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,51
77,76	—	0,536 ₉	—
20,42	—	0,415 ₉	—
4,23	763	0,398	0,088
3,11	215	0,397	—
3,06	200	0,397	—
2,97	175	0,396	—
2,89	152	0,394 ₆	—
2,65	102	0,382	—
2,64	100	0,375 ₆	—
2,64	100	0,379	—
2,62	98	0,377	—
2,62	97	0,374	—
2,60	94,5	0,371	—
2,56	88	0,294	—
2,55	86	0,173	—
2,54 ₅	85	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—
2,54	84,5	0,058	—
2,53 ₅	83	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $1,95_5 \cdot 10^{-3} \Omega$

seitiger Mischbarkeit ist zu erwarten, daß mit steigender Konzentration ein kontinuierliches Steigen bzw. Fallen der Sprungtemperaturen bis zu einem Grenzwert, der bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalls liegt, erfolgt. Im Eutektikum ist

Tabelle 27

Widerstand von In-Tl Nr. 10 mit 43 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,21
77,53	—	0,535 ₈	—
20,42	—	0,415 ₁	—
4,21	752,6	0,387 ₁	0,40
3,31	283,1	0,386 ₆	0,41
3,28	273,2	0,386 ₆	—
3,24	259,2	0,386 ₄	—
3,21	248,2	0,386 ₂	—
3,18	239,2	0,385 ₇	—
3,15	229,3	0,385 ₄	—
3,11	217,3	0,383 ₄	—
3,09	209,4	0,382 ₂	—
3,05	197,4	0,380 ₂	—
3,03	191,4	0,378 ₄	—
3,02	189,4	0,377 ₉	—
3,00	181,4	0,376 ₄	—
2,98	177,4	0,375 ₂	—
2,92	159,5	0,367 ₇	—
2,87	148,5	0,357 ₇	—
2,86	146,5	0,355 ₃	—
2,85	142,5	0,350 ₂	—
2,81	134,1	0,342 ₇	—
2,75	122,1	0,322 ₇	—
2,71	114,1	0,297 ₆	—
2,69	109,7	0,265 ₁	—
2,68	108,7	0,260 ₁	—
2,68	107,2	0,253	—
2,65	104,2	0,24 ₃	—
2,64	102,2	0,21 ₀	—
2,63	99,7	0,19 ₉	—
2,62	98	0,17 ₁	—
2,60 ₅	95	0,13 ₀	—
2,60	94	0,115 ₀	—
2,58 ₅	91	0,087 ₅	—
2,58 ₃	90,5	0,057 ₅	—
2,58	90	0,042 ₅	—
2,57 ₅	89,5	0,042 ₈	—
2,57	89	$5 \cdot 10^{-4}$	—
2,56 ₅	88	$< 2 \cdot 10^{-7}$	—

R_0 bei 273,16° abs. $0,968 \cdot 10^{-3} \Omega$

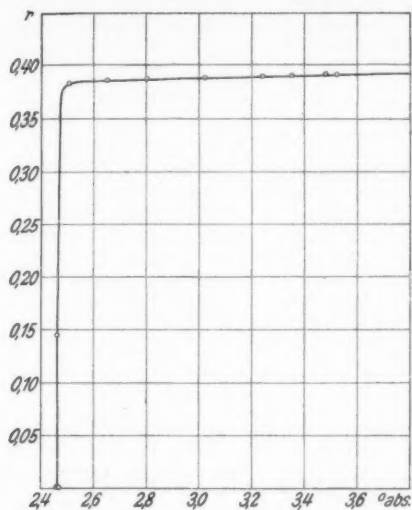


Fig. 26. Sprungkurve von In-Tl Nr. 6 mit 56,7 Atom-Proz. Tl

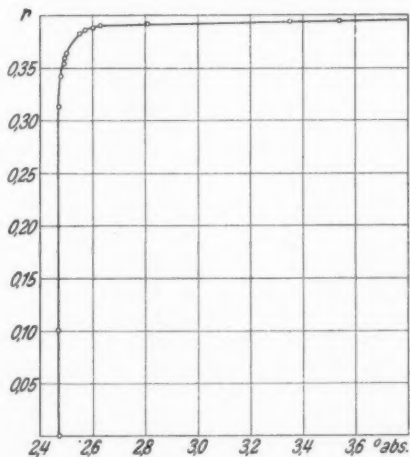


Fig. 27. Sprungkurve von In-Tl Nr. 7 mit 51 Atom-Proz. Tl

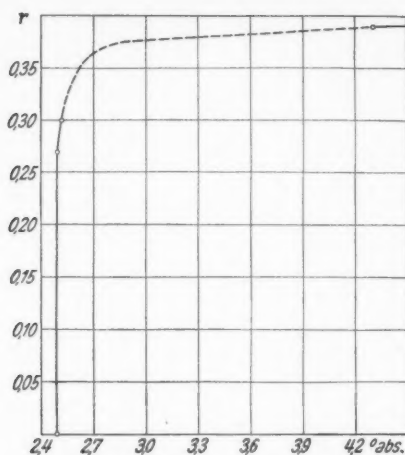


Fig. 28. Sprungkurve von In-Tl Nr. 8 mit 48,3 Atom-Proz. Tl

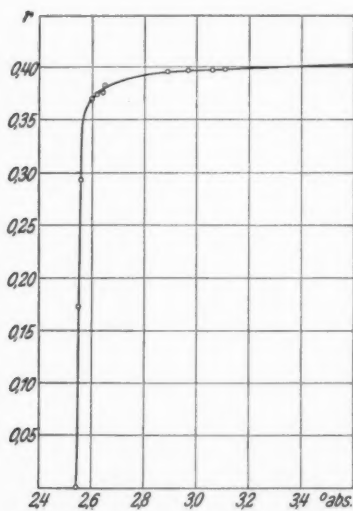


Fig. 29. Sprungkurve von In-Tl Nr. 9 mit 45,7 Atom-Proz. Tl

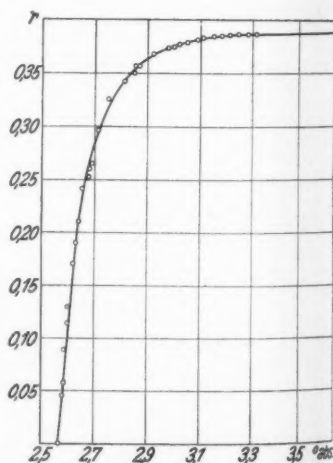


Fig. 30. Sprungkurve von In-Tl Nr. 10 mit 43 Atom-Proz. Tl

Tabelle 28

Widerstand von In-Tl Nr. 11 mit 42 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,66	—	0,529 ₉	—
20,41	—	0,409 ₃	0,252
4,16	720	0,390 ₂	—
2,81	134,5	0,378 ₆	—
2,64	99,7	0,134 ₃	—
2,62	96,7	0,023 ₉	—
2,61	95,7	$4 \cdot 10^{-3}$	—
2,60	94,7	$< 4 \cdot 10^{-3}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $3,98 \cdot 10^{-3} \Omega$

Tabelle 29

Widerstand von In-Tl Nr. 12 mit 36 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	0,15
77,76	—	0,533 ₁	—
20,42	—	0,396 ₄	—
4,23	763	0,376 ₅	—
3,27	271	0,374	—
3,26	267	0,361	—
3,24	260	0,321	0,0888
3,21	248	0,169	—
3,20	246	0,136	—
3,12	219	$4,5 \cdot 10^{-3}$	—
3,09 ₅	211	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—
3,09	210	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—
3,08	208	$6 \cdot 10^{-4}$	—
3,08	206	$< 4 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $1,790 \cdot 10^{-3} \Omega$

im wesentlichen der Grenzmischkristall, der die durchgehende Phase bildet, für den Sprungpunkt maßgebend.

Praktisch zeigt sich folgendes: Die Sprungpunktskurve der β -Mischkristalle steigt zunächst geradlinig ungefähr proportional dem In-Gehalt bis zur Temperatur 3,62° abs. und dann langsamer bis zur Konzentration des unterkühlten Mischkristalls. Die Sprungkurven der Legierungen 4 und 5 (Fig. 24 und 25) haben ein großes Sprungintervall. Ihre mittleren

35*

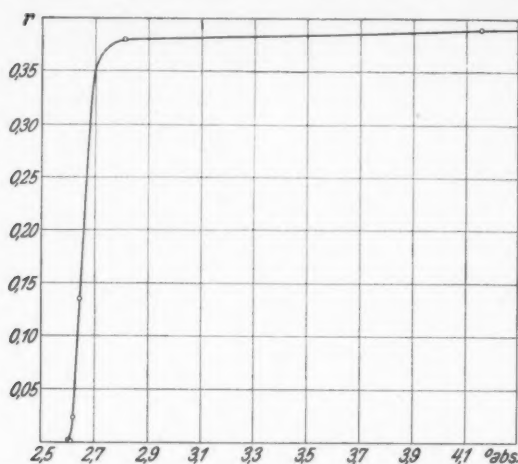


Fig. 31. Sprungkurve von In-Tl Nr. 11 mit 42 Atom-Proz. Tl

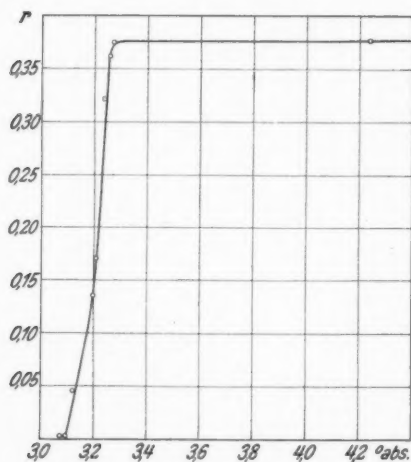


Fig. 32. Sprungkurve von In-Tl Nr. 12 mit 36 Atom-Proz. Tl

Sprungtemperaturen, wo der Widerstand auf die Hälfte abgefallen ist, liegen ungefähr bei der gleichen Temperatur wie der Sprungpunkt der Legierung 2, nämlich bei $3,62^{\circ}$ abs.

Tabelle 30

Widerstand von In-Tl Nr. 13 mit 27 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,53	—	0,486 ₁	—
20,40	—	0,353 ₁	—
4,22	758,6	0,332	0,312
3,29	277	0,319	—
3,28	275	0,305	—
3,27	269	0,270 ₂	—
3,27	268	0,263 ₁	—
3,25	261	0,201 ₄	—
3,23	255	0,146 ₈	—
3,20	246	0,019 ₈	—
3,19	242	$3,1 \cdot 10^{-8}$	—
3,18	240	$2,2 \cdot 10^{-8}$	—
3,18	239	$7,7 \cdot 10^{-4}$	—
3,16	232	$2 \cdot 10^{-6}$	—
3,15	230	$2 \cdot 10^{-6}$	—
3,12	220	$< 2 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $1,03 \cdot 10^{-2} \Omega$

Tabelle 31

Widerstand von In-Tl Nr. 14 mit 12,3 Atom-Proz. Tl

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_1} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,6	—	0,408 ₇	—
20,4	—	0,257 ₁	—
4,22	758,6	0,237 ₁	—
3,52	368,8	0,235 ₅	—
3,35	299,1	0,233 ₈	0,31
3,34	294,1	0,233 ₈	—
3,33	289,1	0,233 ₁	—
3,31	284,1	0,232 ₄	—
3,30	279,1	0,232 ₄	—
3,27	268,2	0,218 ₁	—
3,25	263,7	0,217 ₄	—
3,24	260,2	0,201 ₁	—
3,24	259,2	0,192 ₈	—
3,23 ₅	256,2	0,158 ₈	—
3,23	255,2	0,097	—
3,23	254,2	$< 4 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $4,69 \cdot 10^{-3} \Omega$

Das untere ausgedehnte Stück der Sprungkurve ist auf das zwischen großen, primär ausgeschiedenen Grenzmischkristallen

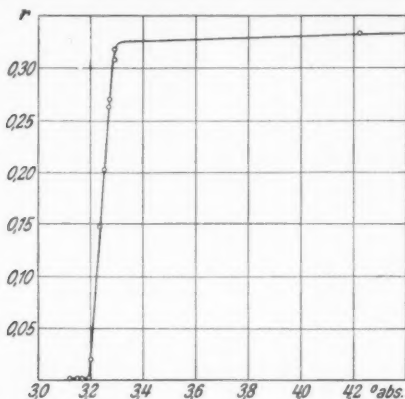


Fig. 33. Sprungkurve von In-Tl Nr. 13 mit 27 Atom-Proz. Tl

gelagerte Eutektikum zu schieben, das eine sehr feine Verteilung der beiden Phasen besitzt.

Bei den α -Mischkristallen tritt mit steigendem Thallium-

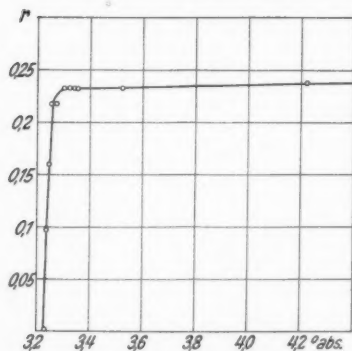


Fig. 34. Sprungkurve von In-Tl Nr. 14 mit 12,3 Atom-Proz. Tl

gehalt bis zu 40 Proz. Tl eine geringe Erniedrigung der Sprungtemperatur des In von 3,39 auf 3,27° abs. ein. Bei weiterem Zusatz von Tl fällt dann der Sprungpunkt in einem kleinen Konzentrationsgebiet bis zur Sprungtemperatur des Grenzmischkristalls mit ungefähr 42 Atom-Proz. Tl. Die anschließenden eutektischen Legierungen zeigen eine nahezu konstante Sprungtemperatur. Sämtliche Sprungkurven in eutektischen Gebiet zeigen einen charakteristischen langsamen Übergang zur normalen r -Kurve. Die Sprungpunktskurve steigt erst dort, wo die β -Mischkristalle eine durchgehende Schicht im Eutektikum bilden, steil an.

Bemerkenswert ist, daß im Mischkristallgebiet mit wachsendem Thalliumgehalt eine stetige Vergrößerung des Sprungintervalls bis zu einem Maximum stattfindet, auf deren Deutung später noch näher eingegangen werden soll.

V. System Molybdän-Kohlenstoff

Die Sprungpunkte der nach ihrer mittleren Konzentration den Formeln MoC und Mo_2C entsprechenden Legierungen liegen nach früheren Messungen¹⁾ bei 7,9 und 2,9° abs. Inzwischen wurden noch zwei Legierungen mit 5,3 Atom-Proz. Kohlenstoff und 2,7 Atom-Proz. Kohlenstoff, die uns von Dr. Friederich zur Verfügung gestellt worden waren, sowie zwei Legierungen mit 58,5 und 63 Atom-Proz. Kohlenstoff, die wir selbst herstellten, untersucht. Die Resultate sind in Tab. 32 bis 35 zusammengefaßt. Die Legierung mit 5,3 Proz. Kohlen-

Tabelle 32

Widerstand von Molybdän mit 5,3 Atom-Proz. Kohlenstoff

Temperatur ° abs. t, t_0	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
78,0	—	0,254	0,30
20,42	—	0,161 ₈	—
4,24	772,2	0,164 ₈	0,11
1,39	2,5	0,012 ₆	—
1,22	0,9	$< 4 \cdot 10^{-5}$	0,06

 R_0 bei 273,16° abs. $1,80 \cdot 10^{-3} \Omega$

Tabelle 33

Widerstand von Molybdän mit 2,7 Atom-Proz. Kohlenstoff

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
78,0	—	0,226	0,30
20,42	—	0,134	—
4,24	772,2	0,136 ₇	—
1,39	2,5	0,0765	0,11
1,23	1,0	0,0725	—

 R_0 bei 273,16° abs. $5,71 \cdot 10^{-4} \Omega$

1) W. Meißner u. H. Franz, Ztschr. f. Phys. 65. S. 30. 1930.

Tabelle 34

Widerstand von Molybdän mit 63 Atom-Proz. Kohlenstoff

Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	—
77,8	0,843	0,3
vor dem Sprung	0,81 ₀	—
4,9 ₂	0,000	—

 R_0 bei 273,16° abs. $5,31 \cdot 10^{-4} \Omega$

Tabelle 35

Widerstand von Molybdän mit 58,5 Atom-Proz. Kohlenstoff

Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1	—
77,8	0,794	—
vor dem Sprung	0,704	0,3
7,9	0,000	—
7,8 ₆	0,000	—
7,9 ₅	steigt	—
8,46	0,700	—
8,5	0,704	—
8,1	0,000	—

 R_0 bei 273,16° abs. $9,79 \cdot 10^{-4} \Omega$

stoff wurde bei 1,2° abs. supraleitend. Auch die Legierung mit 2,7 Atom-Proz. Kohlenstoff zeigte in flüssigem Helium einen starken Widerstandsabfall. Zweifellos wird völlige Supraleitfähigkeit etwas unterhalb 1,2° abs. eintreten. Der wahrscheinliche Sprungpunkt ist in Fig. 35 mit einem Kreuz bezeichnet. Die Verbindungslinie der drei Sprungpunkte in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration (Fig. 35) stellt eine Kurve dar, die zwischen 50 und 33 Atom-Proz. Kohlenstoff einen steilen Abfall zeigt und bei geringerer Konzentration flacher verläuft. Die Verlängerung der Kurve, die gestrichelt gezeichnet ist, gibt einen Schnittpunkt mit der Temperaturachse bei ungefähr 1,0° abs. *Dies ist offenbar der durch Extrapolation ermittelte Sprungpunkt des reinen Molybdäns.*

Sehr viele Karbide haben die Eigenschaft, über das der Verbindung entsprechende stöchiometrische Verhältnis hinaus Kohlenstoff in fester, homogener Lösung aufzunehmen. So lag der Versuch nahe, durch weiteren Kohlenstoffzusatz zu MoC eine Erhöhung des Sprungpunktes zu erreichen. Es wurden

zwei Molybdän-Kohlenstofflegierungen mit 58,5 und 63 Atom-Proz. Kohlenstoff untersucht. Zur Darstellung wurde teilweise das von Friederich und Sittig¹⁾ benutzte Verfahren angewandt: Reines Molybdänpulver und Kohlenstoff mit 0,3 Proz. Aschegehalt wurde in einem bestimmten Verhältnis gut durchgemischt, mit Alkohol zu einem Stäbchen gepreßt und nach

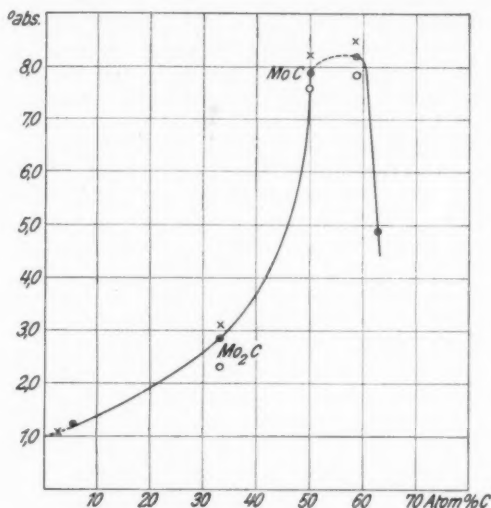


Fig. 35. Sprungpunkte des Systems Mo-C

langsamem Anheizen bei 2300° abs. in einem Graphitvakuumofen längere Zeit gesintert. Der feste, aber noch etwas poröse Körper wurde gepulvert und erneut gepreßt und in einer Helumatmosphäre von wenigen Millimetern Druck bis auf etwa 3400° abs. und teilweise noch höher erhitzt. Die Proben waren kristallisch, hart und dicht gesintert.

Durch Wägungen vor und nach dem Erhitzen und durch Kohlenstoffanalysen wurde die Änderung der Zusammensetzung festgestellt. Ein Teil des überschüssigen Kohlenstoffs verdampft bei den höchsten Temperaturen. Der Verlust belief sich auf 2–4 Proz. Kohlenstoff.

1) E. Friederich u. L. Sittig, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **143**, 8. 293. 1925; **144**, S. 169. 1925.

Die Proben waren nur teilweise geschmolzen, so daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Schmelztemperaturen in einem größeren Temperaturintervall liegen. Die bei tiefen Temperaturen gemessenen Widerstandswerte sind in den Tabellen 34 und 35 zusammengefaßt und die Sprungpunkte sind in Fig. 35 eingetragen. Eine wesentliche Erhöhung des Sprungpunktes tritt durch den größeren Kohlenstoffgehalt nicht ein. Die Sprungpunktskurve hat anscheinend etwa bei 58 Atom-Proz. Kohlenstoff ein Maximum und fällt bei weiterem geringen Kohlenstoffzusatz steil ab. Der Verlauf der Sprungpunktskurve zwischen den Legierungen mit 50 und 58 Atom-Proz. Kohlenstoffgehalt ist nicht bekannt und soll durch weitere Messungen noch genauer festgestellt werden. Ebenso kann der Verlauf der Kurve zwischen den Legierungen, die der Zusammensetzung MoC und Mo_2C entsprechen, noch etwas anders als der gezeichneten Kurve entsprechend sein. Vielleicht ist es auch möglich, durch schnelles Abkühlen aus dem flüssigen Zustand eine höhere Löslichkeit von Kohlenstoff in Molybdän zu erhalten als dem Gleichgewichtszustand bei niedriger Temperatur entspricht, und damit eine Erhöhung der Sprungtemperatur zu erzielen; auch hierüber sollen Versuche noch ausgeführt werden.

Die mikroskopischen Untersuchungen der verschiedenen Molybdän-Kohlenstofflegierungen ergaben folgendes: Bei sämtlichen Proben verschiedener Konzentration ist deutlich eine helle und eine dunkle Phase zu unterscheiden. Bei den Legierungen mit 2,7 und 5,3 Atom-Proz. Kohlenstoffgehalt sind die beiden Phasen sehr fein verteilt. Bei den Legierungen mit steigendem Kohlenstoffgehalt werden die Kristallite der einzelnen Phasen größer. Bis zu 58 Atom-Proz. Kohlenstoffgehalt bildet jedoch die hellere Phase noch deutlich eine zusammenhängende Phase, die also für den Eintritt der Supraleitfähigkeit verantwortlich zu machen ist. Bei der Legierung mit 63 Atom-Proz. Kohlenstoffgehalt ist im Mikroskop nicht mehr zu unterscheiden, welche von beiden Phasen die durchgehende ist.

Zunächst ist hiernach klar, daß bei den Legierungen, die ihrer Konzentration nach den Verbindungen Mo_2C und MoC entsprechen, in Wirklichkeit diese Verbindungen nicht vorhanden sind, da die durchgehende helle Phase ja weniger Kohlenstoff enthält als der Verbindung entspricht. Es fragt sich nun, woraus die beiden Phasen bei den einzelnen Legierungen bestehen. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, die Zusammensetzung derselben experimentell festzustellen. Es ist möglich daran zu denken, daß die dunkle Phase überall aus reinem Kohlenstoff besteht. Hiergegen spricht, daß der Sprung-

punkt sich mit steigendem Kohlenstoffgehalt ändert; denn wenn die dunkle Phase reiner Kohlenstoff wäre, so müßte die andere durchgehende Phase, falls sie mit dem Kohlenstoff im Gleichgewicht sein sollte, ja im wesentlichen bei sämtlichen Legierungen dieselbe Konzentration besitzen. Sollte die dunkle Phase sich doch als reiner Kohlenstoff herausstellen, so müßte es wohl so sein, daß in der anderen Phase noch kein Gleichgewicht eingetreten ist, so daß man es insbesondere bei den Legierungen mit geringem Kohlenstoffgehalt nicht mit dem Grenzmischkristall einer eutektischen Legierung mit reinem Kohlenstoff als anderer Komponente zu tun hätte. Aufschluß darüber können Versuche über den Einfluß der Temperatur auf die Höhe des Sprungpunktes ergeben, die geplant sind. Sollte die dunkle Phase nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, so könnte die Sachlage etwa folgende sein: Es sind in der Legierung zwei Mischkristalle von Kohlenstoff in Molybdän und von wenig Molybdän in Kohlenstoff vorhanden, deren Konzentration sich je nach der Zusammensetzung der Legierung im Gleichgewichtszustand verschieden einstellt. Allerdings ist ein ähnlicher Fall bis jetzt wohl noch nicht bekannt.

Aus der Form der Sprungpunktskurve lassen sich, auch wenn die bei den anderen Legierungsreihen aufgenommenen Sprungpunktskurven zu Hilfe genommen werden, Schlußfolgerungen betreffs der Konstitution der einzelnen Phasen der Legierung kaum ziehen.

Beim Schmelzen der Verbindung MoC sind von Agte und Alterthum¹⁾ Veränderungen festgestellt worden, die aber nicht näher untersucht wurden. Eine röntgenographische Bestimmung der Kristallstrukturen von Mo_2C und MoC von Becker und Ebert²⁾ stieß auf große Schwierigkeiten. Nach den röntgenographischen Messungen und Überlegungen von Westgren³⁾ ist Mo_2C ähnlich wie W_2C keine Verbindung sondern eine feste Lösung.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Molybdän-Kohlenstofflegierungen zeigen für gewisse Fälle einen Weg zur Bestimmung des Sprungpunktes eines reinen Metalls, der unterhalb des uns zugänglichen Temperaturgebietes liegt. Voraussetzung ist, daß das betreffende Metall mit einem anderen eine Mischkristallreihe bildet, deren Glieder supraleitend werden. Wenn die Sprungpunkte der Grenzkonzentration und der benachbarten Mischkristalle in einem leicht zu messenden Tem-

1) C. Agte u. H. Alterthum, *Ztschr. f. techn. Phys.* **11**. S. 182. 1930.

2) K. Becker u. F. Ebert, *Ztschr. f. Phys.* **31**. S. 268. 1925.

3) A. Westgren, *Ztschr. f. anorg. Chem.* **156**. S. 27. 1926.

peraturgebiet liegen, kann man durch Extrapolation der Sprungpunktskurve unterhalb der uns zugänglichen Temperatur den Sprungpunkt des reinen Metalls wie des Molybdäns ermitteln. Allerdings wird eine derartige Extrapolation immer einen etwas hypothetischen Charakter haben. Trotz der zahlreichen Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit von Legierungen ist außer der Legierungsreihe Molybdän-Kohlenstoff bisher kein System bekannt, welches für diesen Zweck geeignet wäre. Mehrere Grenzmischkristalle, die aus einer festen Lösung eines Supraleiters in einem Nichtsupraleiter bestanden, wie Sn in Au bzw. Ag, Hg in Cd, wurden bis zu 1,2° abs. nicht supraleitend. Auch in der Zusammenfassung Tab. 1 der bisher in Leiden und Toronto untersuchten Legierungen lassen sich derartige supraleitende Mischkristallreihen nicht erkennen, da die Legierungsproben vorwiegend als eutektische Gemische untersucht wurden.

VI. Allgemeine Folgerungen

Bei Reihen solcher Mischkristalle, deren Komponenten aus zwei Supraleitern bestehen, tritt eine kontinuierliche Änderung des Sprungpunktes des Lösungsmittels ein bis zu einem Grenzwert, der dem Grenzmischkristall bzw. bei unbegrenzter Mischbarkeit der reinen gelösten Komponente entspricht. Die gleiche Erscheinung liegt auch bei Mischkristallen vor, die aus einer festen Lösung eines Nichtsupraleiters in einem Supraleiter bestehen. Dies zeigen Untersuchungen am Pb-Bi-System, über die wie über Messungen am Pb-Tl-System an anderer Stelle berichtet werden wird, sowie ältere Messungen in Leiden¹⁾ und Toronto.²⁾

Die Sprungintervalle der homogenen Mischkristalle sind wesentlich größer als die der reinen Komponenten; und zwar nimmt die Größe des Intervalles mit wachsender Konzentration zunächst zu, sodann in der Nähe des Grenzmischkristalls oder (bei völliger Mischbarkeit) der reinen zweiten Komponente wieder ab. Das geht aus Tab. 36 klar hervor. In derselben ist nur eine Ausnahme hiervon vorhanden bei dem Mischkristall Sn-Tl mit 20,5 Atom-Proz. Sn. Doch liegt hier vielleicht ein Meßfehler vor, der durch ungenügende Temperaturkonstanz entstanden sein kann.

1) W. J. de Haas, E. van Aubel u. J. Voogd, *Comm. Leiden*. Nr. 197. 1929.

2) J. C. McLennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, *Trans. Roy. Soc. Canada* 24. III. 1930.

Tabelle 36
Sprungintervalle der Mischkristallreihen

Mischkristallreihe	Gelöstes Metall in Atom-%	Sprungintervall in	
		mm Hg	° abs.
Sn in Tl	0	7	0,06
	10	18	0,10
	16	51	0,23
	20,5	18 ?	0,07 ?
	23,3	74	0,13
Tl in In	0	6	0,02
	12,3	25	0,07
	27	55	0,17
	36	59	0,18
	42	17	0,10
In in Tl	0	7	0,06
	16,5	68	0,20
	24	65	0,13
	28	74	0,13
Pb in In	0	6	0,02
	8,9	176	0,25

Es fragt sich, wie diese Abhängigkeit des Sprungintervalles von der Konzentration zu erklären ist. Einen Weg hierzu bietet vielleicht folgender Gedanke: In den Mischkristallen sind, wenn auch in statistischer Verteilung, Konzentrationen eines gewissen, um die mittlere Konzentration herum liegenden Bereiches vorhanden. Ist die Konzentration klein, haben wir es also fast mit dem reinen Lösungsmittel zu tun, so wird der Konzentrationsbereich, der vorhanden ist, an sich schon nicht sehr groß sein. Er kann außerdem nur nach der Seite der größeren Konzentration zu liegen, da ein Unterschreiten der Konzentration 0, die im reinen Lösungsmittel vorhanden ist, ja nicht möglich ist. Ähnlich liegt die Sache an der anderen Grenze, wo entweder die reine gelöste Substanz oder der Grenzmischkristall vorhanden ist, dessen Konzentration ebenfalls kaum überschritten werden kann. In den mittleren Gebieten dagegen kann das Konzentrationsgebiet, entsprechend der statistischen Verteilung nach beiden Seiten zu, sich in vollem Maße ausbilden, und vielleicht ist es nun so, daß völlige Supraleitfähigkeit erst eintreten kann, wenn der Zustand der Grenzen des Konzentrationsbereiches die Supraleitfähigkeit ermöglicht. Prinzipiell müssen sich allerdings diese Grenzen sehr weit erstrecken, praktisch wird aber vielleicht eine ganz geringe Konzentration nicht mehr störend

sein. Das Vorstehende werde an Fig. 36 für den Fall einer Mischkristallreihe mit völliger Mischbarkeit veranschaulicht. Die ausgezogene Kurve gibt die mittlere Sprungtemperatur an, die beiden punktierten Kurven den Beginn und das Ende des Sprungintervalles. Beim Punkte A besteht z. B. ein Sprungintervall von der Größe $A'A''$. Zieht man vom Punkte A'

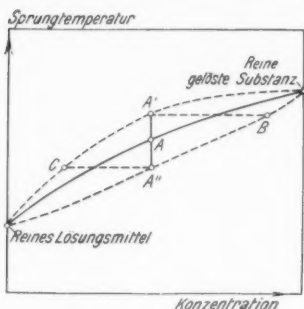


Fig. 36. Schema der Sprungintervalle einer Mischkristallreihe

eine Isotherme bis zum Schnittpunkt B mit der punktierten Kurve der unteren Grenze der Sprungpunkte, so kommt man zu der Konzentration, die bei der zur Isothermen $A'B$ gehörigen Temperatur supraleitend wird. Zieht man dagegen durch A'' eine Isotherme bis zum Schnittpunkt C mit der punktierten Kurve des Beginns der Sprünge, so kommt man zu der Konzentration, die bei der zur Isothermen CA'' gehörigen Temperatur supraleitend wird. Es würden also zu der dem

Punkte A entsprechenden mittleren Konzentration im wesentlichen Konzentrationen zwischen C und B gehören.

Vergleicht man die Sprungpunktskurven mit den Kurven, die in Abhängigkeit von der Konzentration den Schmelzpunkt, den spezifischen Widerstand, das Widerstandsverhältnis r , die Härte und dergleichen darstellen, so findet man durchgehend, daß ausgezeichnete Punkte der letzteren Kurven durchaus ausgezeichneten Punkten der Sprungpunktskurven entsprechen. Ein weitergehender Parallelismus scheint indessen nicht vorzuliegen. Es ist keineswegs so, daß etwa ein Maximum einer r -Kurve oder dergleichen auch einem Maximum der Sprungpunktskurve entspricht, während zwischen den Diagrammen für Schmelzpunkt, spezifischen Widerstand und r -Wert eine viel weitergehende Analogie vorhanden ist. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den anderen Eigenschaften kommt schon dadurch zustande, daß es bei dem Sprungpunkt immer wesentlich auf das Verhalten der durchgehenden Phase ankommt; dies äußert sich besonders im eutektischen Gebiet. In ihm wird der Sprungpunkt im wesentlichen konstant bleiben, solange der eine Grenzmischkristall die durchgehende Phase bildet, während in diesem Gebiet, z. B. in höheren Temperaturen, der r -Wert keineswegs konstant bleiben wird. An den Stellen,

wo die eine Phase aufhört, durchgehend zu sein, werden die Verhältnisse bezüglich der Sprungtemperatur noch besonders kompliziert dadurch, daß bei sehr klein werdenden Querschnitten der durchgehenden Phase der Einfluß der Strombelastung auf die Sprungtemperatur wesentlich wird.

Wichtig erscheint die Frage, ob eine Parallele zwischen Änderung der Gitterkonstante und der Sprungtemperatur vor-

Tabelle 37
Kristallographische Daten

Supraleiter	Kristallsystem	Gitterkonstante in 10^{-8} cm	Atomvolumen
Hg	rhomboedrisch	$\left\{ \begin{array}{l} a = 3,00 \\ \alpha = 70^{\circ} 32' \end{array} \right\}$	14,754
Pb	$\left\{ \begin{array}{l} \text{flächenzentr.} \\ \text{kubisch} \end{array} \right\}$	4,920	18,271
In	tetragonal	$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,58 \\ c = 4,86 \end{array} \right. \frac{c}{a} = 1,06$	15,834
Tl	hexagonal	$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,75 \\ c = 5,40 \end{array} \right. \frac{c}{a} = 1,14$	17,263
Sn	tetragonal	$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,84 \\ c = 3,15 \end{array} \right. \frac{c}{a} = 0,539$	16,304

Tabelle 38

Sprungtemperaturen der Mischkristalle in Beziehung zu den Sprungtemperaturen der Komponenten und zur Gitteränderung

Mischkristalle		Sprungpunkte des		Gitter- änderung	Sprungpunkte der Mischkristalle liegen gegen- über denen des Lösungs- mittels
gelöster Stoff	Lösungs- mittel	gelösten Stoffes ° abs.	Lösungs- mittels ° abs.		
Hg	Pb	4,14	7,26	Verengung ¹⁾	tiefer
In	Pb	3,37	7,26	" ²⁾	"
Pb	In	7,26	3,37	Erweiterung ²⁾	höher
Tl	In	2,38	3,37	" ²⁾	tiefer
In	Tl	3,37	2,38	Verengung ²⁾	höher
Sn	Tl	3,69	2,38	" ²⁾	"

1) Cl. v. Simson, Ztschr. f. phys. Chem. 109. S. 183—193. 1924.

2) Aus dem Vergleich der Atomvolumina bestimmt.

handen ist. Tab. 38 gibt eine diesbezügliche Zusammenstellung für die Mischkristalle aus zwei Supraleitern. Man sieht aus derselben, daß das Vorzeichen der Sprungpunktsänderung und der Gitteränderung keineswegs überall dasselbe ist.

Tab. 37 gibt für die in Tab. 38 aufgeführten Supraleiter Kristallsystem, Gitterkonstante und Atomvolumen an. Auch ein direkter Zusammenhang der Sprungpunkthöhe mit Kristallsystem und Atomvolumen ist nicht ersichtlich.

Dagegen folgt aus Tab. 38 folgendes: Bei den Mischkristallen aus zwei Supraleitern tritt unabhängig davon, ob die beiden Supraleiter miteinander vollständige Mischbarkeit aufweisen oder nicht, in der Nähe der reinen Komponente durch den gelösten Stoff immer eine Änderung des Sprungpunktes in dem Sinne auf, daß die Sprungtemperatur höher wird, wenn der gelöste Stoff höheren Sprungpunkt als das Lösungsmittel hat, daß die Sprungtemperatur dagegen sinkt, wenn der gelöste Stoff eine niedrigere Sprungpunkttemperatur als das Lösungsmittel besitzt. Für die Mischkristalle mit unbegrenzter Mischbarkeit ist dieser Satz noch dahin zu erweitern, daß allgemein die Sprungpunkte der Mischkristalle wahrscheinlich zwischen denjenigen der beiden Komponenten liegen. Bei Mischkristallen mit begrenzter Mischbarkeit und dazwischen liegendem eutektischen Gebiet gilt dies indessen keineswegs. Die Sprungtemperaturen der Grenzmischkristalle können erheblich höher oder tiefer liegen als die Sprungpunkte der beiden Komponenten. Es kann dies vielleicht auf folgendem beruhen: Bei begrenzter Mischbarkeit haben die beiden Komponenten verschiedene Kristallsysteme oder stark voneinander abweichende Gitterkonstanten oder beides. In den Grenzmischkristallen werden daher unter Umständen starke Unterschiede in den energetischen Verhältnissen gegenüber dem Zustand, der bei den reinen Komponenten vorliegt, vorhanden sein. Die Energieverhältnisse im Kristallgitter aber werden ja letzten Endes für den Eintritt der Supraleitfähigkeit maßgebend sein. Ferner können Unterkühlungen eine große Rolle spielen.

Mischt man einem Nichtsupraleiter einen Supraleiter bei, so liegen die Verhältnisse, wie ältere und eigene noch nicht veröffentlichte Untersuchungen über das System Pb—Bi zeigen, ganz ähnlich, wie wenn man einen Supraleiter beimengt, worauf schon weiter oben hingewiesen wurde. Allerdings findet durch Wismutzusatz eine Erhöhung des Sprungpunktes statt, was der oben aufgestellten Regel für Mischkristalle aus zwei Supraleitern bezüglich der Änderung des Sprungpunktes widerspricht.

Zu
Misch
in k
wäre
ratu
kön
han
End
lich
dies
die

läßt
obig
eine
Pha
aus
pun
(auc
hat
nich
gege

vors
eute
ein
hins
geze
kom
wün

zwei
TI—
tris
Die
keit
Zus
aus
Dun

u. V

Zu bedenken ist allerdings dabei, daß Wismut in den Pb-Bi-Mischkristallen nicht in der normalen rhomboedrischen, sondern in kubischer bzw. hexagonaler Kristallform vorhanden ist.¹⁾ Es wäre ja möglich, daß kubisches Wismut bei höheren Temperaturen supraleitend wird als Blei. Weitere Untersuchungen können erst zeigen, ob Abweichungen von der Regel vorhanden sind; denn an sich sollte man denken, daß letzten Endes jedes Metall als Supraleiter, eventuell mit außerordentlich tief liegendem Sprungpunkt betrachtet werden kann. Von diesem Gesichtspunkt aus sollte man allgemeine Gültigkeit für die oben aufgestellte Regel erwarten.

Aus dem Verhalten des Systems Molybdän-Kohlenstoff läßt sich kein sicherer Schluß bezüglich der Gültigkeit der obigen Regel ziehen. Wir haben es bei diesem System mit einem heterogenen Gemenge zu tun; aber die durchgehende Phase, die supraleitend wird, ist doch zweifellos ein Mischkristall aus Molybdän und Kohlenstoff. Da man aber über die Sprungpunkte von Molybdän und Kohlenstoff nichts Sicheres weiß (auch der oben von uns angegebene Sprungpunkt von Molybdän hat ja noch hypothetischen Charakter), so kann man vorläufig nicht sagen, ob der Sinn der Sprungpunktänderung der angegebenen Regel entspricht oder nicht.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen, insbesondere das Verhalten der eutektischen Legierungen und der Grenzmischkristalle, noch einige allgemeine Schlußfolgerungen, ähnlich den weiter oben hinsichtlich des Grundes für die Breite des Sprungintervalles gezogenen, gestatten. Doch liegen hier die Verhältnisse so kompliziert, daß zunächst ein näheres Studium derselben erwünscht erscheint.

Zusammenfassung

Es wurden systematisch verschiedene Legierungsreihen mit zwei Supraleitern als Komponenten, nämlich In-Pb, Tl-Sn, Tl-In und Pb-Hg, sowie das System Mo-C auf ihren elektrischen Widerstand hin bei tiefen Temperaturen untersucht. Die Resultate geben einen tieferen Einblick in die Abhängigkeit der Höhe des Sprungpunktes einer Legierung von ihrer Zusammensetzung. Für Mischkristallreihen, deren Komponenten aus zwei Supraleitern bestehen, gilt insbesondere folgendes: Durch den gelösten Stoff tritt immer eine Änderung des Sprung-

1) W. Guertler, *Metallographie* 2. S. 316. 1924 und D. Solomon u. W. Morris Jones, *Phil. Mag.* (7) 11. S. 1091. 1931.

punktes des Lösungsmittels in dem Sinne auf, daß die Sprungtemperatur höher oder kleiner wird, je nachdem die gelöste Komponente eine höhere oder kleinere Sprungtemperatur als das Lösungsmittel besitzt. Die Sprungintervalle der Mischkristalle sind wesentlich größer als die der reinen Komponenten und zeigen eine regelmäßige Änderung in Abhängigkeit von der Konzentration. — Durch Extrapolation der Sprungpunktskurve des Mo—C-Systems wird die Sprungtemperatur des reinen Molybdäns ermittelt. Es scheint danach möglich, unter bestimmten Voraussetzungen den Sprungpunkt eines Metalls zu bestimmen, auch wenn er in einem vorläufig unzugänglichen Temperaturgebiet liegt.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die zweien von uns gewährten Stipendien zu großem Dank verpflichtet.

(Eingegangen 3. Februar 1932)

Mes

Von

teilwe
Metal
Wider
Thall
und 2
die Sp

von d
Seine
Stron
der V

Te

Es be
 R_0 de
gebiet

1)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XV

Widerstand von Barium, Indium, Thallium, Graphit und Titan in tiefen Temperaturen

Von W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 4 Figuren)

In Ergänzung früherer Arbeiten, die der eine von uns teilweise zusammen mit B. Voigt¹⁾, über den Widerstand reiner Metalle in tiefen Temperaturen durchführte, haben wir den Widerstand möglichst reiner Proben von Barium, Indium, Thallium, Graphit und Titan bei Temperaturen zwischen 1,2° und 273° abs. gemessen und für Indium, Thallium und Titan die Sprungkurven zur Supraleitfähigkeit nochmals aufgenommen.

I. Barium

Die Bariumprobe wurde uns von Hrn. Dr. Friederich von der Osramgesellschaft freundlichst zur Verfügung gestellt. Seiner Angabe nach enthält das Barium noch Spuren von Strontium, Aluminium, Kohlenstoff und Eisen. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Barium 2

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$
273,16	—	1
78,18	—	0,213,
20,47	—	0,0279
4,26	777,6	$8,36 \cdot 10^{-3}$
2,24	45	$8,23 \cdot 10^{-3}$
1,30	1,5	$7,97 \cdot 10^{-3}$

R_0 bei 273,16° abs. $3,12 \cdot 10^{-3} \Omega$

Es bedeutet dabei R den Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 den Widerstand bei 0° C. Nach Tab. 1 ist im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums noch ein deutlicher Abfall des

1) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 761—936. 1930.

Widerstandes vorhanden. Der r -Wert bei $1,3^\circ$ abs. ist nur etwa $8 \cdot 10^{-3}$, während er bei dem früher untersuchten Barium¹⁾ $4,5 \cdot 10^{-2}$ betrug.

II. Indium 2

Das untersuchte Indium war durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschafft und von Hrn. Geheimrat Schenck in Münster für andere Untersuchungen verwendet und nachgereinigt worden. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen enthält Tab. 2. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit ist in Fig. 1 dargestellt.

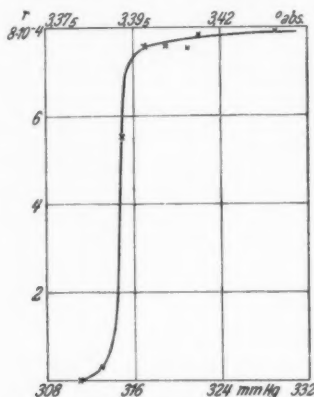


Fig. 1. Sprungkurve von Indium 2

In Tab. 3 sind für verschiedene an anderen Stellen untersuchte Indiumsorten die Temperaturdifferenz, innerhalb welcher der Eintritt zur Supraleitfähigkeit erfolgt (Sprungintervall), und der Wert von $r = \frac{R}{R_0}$ kurz vor dem Sprungpunkt zusammengestellt. Man sieht, daß das von uns neu

Tabelle 2
Indium 2

Temperatur $^\circ$ abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,8	—	0,212	—
20,4	—	0,021 ₆	—
4,23	762,4	$1,52 \cdot 10^{-3}$	—
3,43	329	$7,96 \cdot 10^{-4}$	0,185
3,41 ₆	322	$7,8_7 \cdot 10^{-4}$	—
3,41	321	$7,5_8 \cdot 10^{-4}$	—
3,40 ₅	319	$7,6 \cdot 10^{-4}$	—
3,40	317	$7,6 \cdot 10^{-4}$	—
3,39 ₆	315	$5,5_0 \cdot 10^{-4}$	—
3,39	313	$3,0 \cdot 10^{-5}$	—
3,38	311	$< 1 \cdot 10^{-6}$	—

R_0 bei $273,16^\circ$ abs. $4,578 \cdot 10^{-3} \Omega$

1) W. Meißner u. B. Voigt, a. a. O. S. 786.

Tabelle 3

Sprungintervall, mittlerer Sprungpunkt und Restwiderstand verschiedener Indiumsorten

Messungen von	Sprungintervall	Mittlerer Sprungpunkt		$\frac{R}{R_0} = r$ vor dem Sprung
	mm Hg	mm Hg	° abs.	
W. Tuyn ¹⁾	309—306	307	3,37	0,0338
W. J. de Haas u. J. Voogd ²⁾	311—309	310	3,38	0,00894
W. Meißner und B. Voigt ³⁾ (Indium 1)	309—300	306	3,37	0,00324
W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff (Indium 2) . .	317—311	314,5	3,39	0,00076

untersuchte Indium 2 bei weitem den kleinsten Restwiderstand von den bis jetzt untersuchten Indiumsorten hat, also sehr rein ist. Vielleicht hängt hiermit zusammen, daß sein Sprungpunkt ein wenig höher liegt als der der früher untersuchten Sorten.

III. Thallium 2

Das untersuchte Thallium wurde von Kahlbaum bezogen. Die beim Verarbeiten des Thalliums sehr leicht auftretenden

Tabelle 4

Thallium 2

Temperatur ° abs.	Heliumdampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,92	—	0,235 ₀	—
20,40	—	0,0314 ₂	—
4,23	763,3	$1,4_0 \cdot 10^{-3}$	0,29
2,64	100	$9,2_0 \cdot 10^{-4}$	—
2,51	80	$8,9_0 \cdot 10^{-4}$	—
2,41	66,5	$8,9_0 \cdot 10^{-4}$	—
2,39	63	$8,6_0 \cdot 10^{-4}$	—
2,38	61,3	$2,61 \cdot 10^{-4}$	—
2,37	60,5	$7,6 \cdot 10^{-5}$	—
2,35	58	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—
2,33	55	$6 \cdot 10^{-6}$	—
< 2,33	< 55	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $8,505_3 \cdot 10^{-3} \Omega$

1) W. Tuyn, Comm. Leiden Nr. 196 b.

2) W. J. de Haas u. J. Voogd, Proc. Amsterdam 34. I. S. 51—55. 1931; Comm. Leiden Nr. 212 d.

3) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. (5) 7. S. 794. 1930.

oxydischen Beimengungen wurden in folgender Weise vermieden: Die zu untersuchende Probe wurde im Hochvakuum geschmolzen und lief dabei durch zwei Glaskapillaren in ein Glasröhrchen. Letzteres wurde nach dem Erkalten an den Enden soweit gekürzt, daß das Thalliumstäbchen an beiden

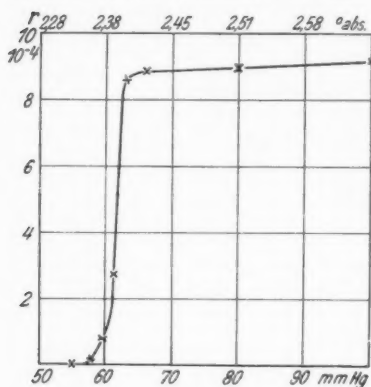


Fig. 2. Sprungkurve von Thallium 2

Restwiderstand des neuen von uns untersuchten Thalliums zwar erheblich kleiner ist als bei der Probe, die Meißner

Enden etwas herausragte. An die herausragenden Enden wurden die Strom- und Spannungsdrähte angeklemt. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen enthält Tab. 4. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit ist in Fig. 2 dargestellt.

In Tab. 5 sind die neuen Messungen mit den früheren Messungen hinsichtlich des Sprungintervalls, des Sprungpunktes und des r -Wertes vor dem Sprung verglichen. Aus Tab. 5 ergibt sich, daß der

Tabelle 5

Sprungintervall, mittlerer Sprungpunkt und Restwiderstand verschiedener Thalliumsorten

Messungen von	Sprungintervall mm Hg	Mittlerer Sprungpunkt		$\frac{R}{R_0} = r$ vor dem Sprung
		mm Hg	° abs.	
W. Tuyn ¹⁾	60—58,3	59,3	2,36	0,00149
W. Tuyn ¹⁾	60—58,3	59,3	2,36	0,00066
W. J. de Haas u. J. Voogd ²⁾	60,1—56,9	59,3	2,36	0,000408
W. Meißner und B. Voigt ³⁾ (Thallium 1)	70—52	62	2,38	0,0150
W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff (Thallium 2)	63—55	61	2,37 ₅	0,00086 ₅

1) W. Tuyn, Comm. Leiden Nr. 196 b.

2) W. J. de Haas u. J. Voogd, Proc. Amsterdam **34**. I. S. 51—55. 1931.

3) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] **7**. S. 794. 1930.

und Voigt untersuchten, jedoch noch ein wenig höher als bei der von de Haas und Voogd untersuchten. Das Sprungintervall von Thallium 2 ist entsprechend seinem hohen Reinheitsgrad sehr viel kleiner als bei Thallium 1.

IV. Graphit

Die untersuchte Graphitprobe war ein natürlicher kleiner Graphitkristall. Hr. Prof. Mark von der I. G. Farbenindustrie A.-G. hatte die Freundlichkeit, uns ein Mineral, auf welchem sich natürliche Graphitkristalle in dünnen Schuppen befanden, zur Verfügung zu stellen. Von diesem Mineral wurden verschiedene kleine, möglichst homogene Graphitkriställchen, die einige Millimeter breit und lang, sowie etwa $\frac{1}{10}$ mm dick waren, abgelöst. Etwa 12 verschiedene solcher Kristalle wurden herab bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs untersucht. Die meisten von ihnen zeigten einen mehr oder weniger starken Widerstandsabfall mit sinkender Temperatur, einige jedoch einen Widerstandsanstieg, offenbar weil sie nicht einheitlich waren. Der Kristall, der den stärksten Widerstandsabfall bis herunter zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hatte, wurde dann noch von uns bei der Temperatur des flüssigen Heliums auf den Widerstand hin untersucht. Die Ergebnisse der Messungen an diesem besten Graphitkristall enthält Tab. 6. Der r -Wert bei $1,16^\circ$ abs. betrug danach noch etwa 0,03. Eine Andeutung zur Supraleitfähigkeit wurde nicht beobachtet.

Tabelle 6
Graphitkristall

Temperatur $^\circ$ abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
77,66	—	0,658	—
20,32	—	0,214	—
4,23	761,6	0,0320	0,035
1,16	0,6	0,029 ₃	0,0079

R_0 bei $273,16^\circ$ abs. $1,05 \cdot 10^{-3} \Omega$

In Tab. 7 sind die r -Werte in möglichst tiefer Temperatur für verschiedene früher untersuchte Graphitsorten zusammengestellt. Danach weist der von uns untersuchte Graphitkristall den stärksten Widerstandsabfall auf.

Tabelle 7

Messungen an verschiedenen Graphitsorten

Gemessen von	Temperatur ° abs.	$\frac{R}{R_0} = r$
H. Kamerlingh Onnes u. W. Tuyn ¹⁾ .	14	0,09 ₅
W. J. de Haas u. v. Alphen ²⁾	1,15	0,119 ₉
W. Meißner u. B. Voigt ³⁾	1,40	1,40 ₉
W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff	1,16	0,029 ₉

V. Titan

Die früher von W. Meißner⁴⁾ untersuchte Titanprobe, Titan 2, wurde bei 1,13° abs. noch nicht völlig supraleitend. Hr. Dr. de Boer von der Gesellschaft Philips hatte inzwischen die große Freundlichkeit, uns noch zwei weitere aus der Gasphase abgeschiedene Titanstäbchen zur Verfügung zu stellen. Die Ergebnisse der Widerstandsmessung an diesen beiden Stäbchen Titan 3 und 4 enthalten die Tabellen 8 und 9. Die Übergangskurven zur Supraleitfähigkeit sind in Fig. 3, sowie für Titan 4 noch besonders in Fig. 4 dargestellt. In Fig. 3 ist auch die Übergangskurve für das früher untersuchte Titan 2 eingetragen. Es ergibt sich hiernach das interessante Resultat, daß Titan 3 etwa bei derselben Temperatur wie Titan 2 supraleitend wird, Titan 4 aber bei einer wesentlich höheren. Bei Titan 3 tritt

Tabelle 8

Titan 3

Temperatur ° abs.	Helium- dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
79,11	—	0,259 ₆	—
20,44	—	0,158	—
3,24	260	0,159	0,0072
1,73	10,5	0,11 ₆	—
1,30	1,5	0,088 ₈	—
1,21	0,89	0,079 ₇	—

 R_0 bei 273,16° abs. $2,82 \cdot 10^{-3} \Omega$

1) H. Kamerlingh Onnes u. W. Tuyn, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 58.

2) W. J. de Haas u. P. M. v. Alphen, Proc. Amsterdam 34. I. S. 70—74. 1931.

3) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 893. 1930.

4) W. Meißner, Ztschr. f. Phys. 60. S. 181. 1930.

aber bei dieser höheren Temperatur ein Widerstandsabfall etwa auf $\frac{2}{3}$ des vorher vorhandenen Wertes ein. Titan 4 hat den

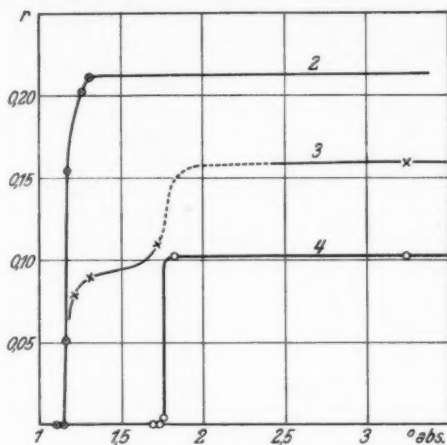


Fig. 3. Sprungkurven von Titan 2, 3 und 4

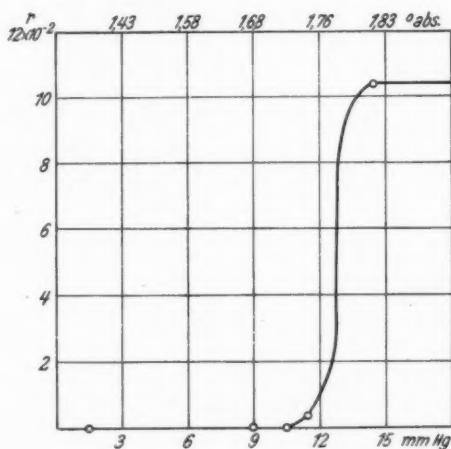


Fig. 4. Sprungkurven von Titan 4

kleinsten Widerstand vor dem Beginn des Abfalls zur Supraleitfähigkeit. Bei Titan 3 ist also offenbar ein doppelter Sprung

Tabelle 9

Titan 4

Temperatur ° abs.	Helium dampfdruck mm Hg	$\frac{R}{R_0} = r$	Belastungs- stromstärke Amp.
273,16	—	1	—
79,11	—	0,211	—
78,76	—	0,210 ₅	—
20,44	—	0,101 ₅	—
3,24	260	0,102	—
1,82	14,5	0,103 ₃	0,0072
1,75	11,5	$3,4 \cdot 10^{-3}$	—
1,73	10,5	$3,4 \cdot 10^{-4}$	—
1,68	9	$8,6 \cdot 10^{-5}$	—
1,30	1,5	$< 1 \cdot 10^{-5}$	—

 R_0 bei 273,16° abs. $6,534 \cdot 10^{-9} \Omega$

vorhanden. Wie dieser doppelte Sprung zu erklären ist, können wir vorläufig nicht angeben. Vielleicht kommt in Frage, daß Titan 2 und Titan 3 nicht genügend einheitliche Kristallstruktur haben. Auch der kleine Restwiderstand von Titan 4 hängt vielleicht weniger mit der größeren Reinheit als mit der besseren Ausbildung der Kristallstruktur zusammen.

Vorläufige Mitteilungen betreffs des Sprungpunktes von Titan 4 wurden bereits vor längerer Zeit an anderen Stellen gemacht.¹⁾ Inzwischen wurde die Supraleitfähigkeit von Titan auch in Leiden von W. J. de Haas und van Alphen²⁾ festgestellt, und zwar fanden diese Forscher als Sprungpunkt fast genau dieselbe Temperatur wie wir für Titan 4.³⁾

In Tab. 10 ist das Sprungintervall, der mittlere Sprungpunkt und der r -Wert vor dem Sprung für die verschiedenen

1) Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt. *Ztschr. f. Instrumentenkunde* 51. S. 176. 1931; *Metallwirtschaft* 10. S. 289 u. 310. 1931.

2) W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, *Proc. Amsterdam* 34. S. 70 bis 74. 1931.

3) In derselben Arbeit wurde von de Haas u. van Alphen auch über Messungen berichtet, die die von W. Meißner früher festgestellte Supraleitfähigkeit von Thorium bestätigten. Sie fanden ein wesentlich größeres Sprungintervall, jedoch nahezu dieselbe Temperatur für den Eintritt völliger Supraleitfähigkeit. Nach den Unterschieden in der Art der Sprungkurven, die wir an verschiedenen Titanproben festgestellt haben, wird man sich nicht wundern können, wenn an verschiedenen Thoriumproben ähnliche Unterschiede auftreten. Jedenfalls sehen wir die Leidener Messungen als eine gute Bestätigung der Charlottenburger Messungen über die Supraleitfähigkeit von Thorium und Titan an, abweichend von dem Bericht von de H.-L., *Naturwissenschaften* 20. S. 37. 1932.

Tabelle 10

Sprungintervalle, mittlerer Sprungpunkt und Restwiderstand verschiedener Titansorten

Messungen von	Sprungintervall mm Hg	Mittlerer Sprungpunkt		$\frac{R}{R_0} = r$ vor dem Sprung
		mm Hg	° abs.	
W. J. de Haas u. van Alphen ¹⁾ .	17—7,4	12,5	1,78	0,1018
W. Meißner u. B. Voigt ²⁾ (Titan 1)	—	—	—	0,906 bei 4,2°
W. Meißner ³⁾ (Titan 2)	1,5—0,5	1,16	1,25	0,211
W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff (Titan 3)	—	1,16	1,25	0,159
(Titan 4)	14,5—9	13,0	1,79	0,103 ₆

Titansorten zusammengestellt. Man sieht aus Tab. 10, daß Titan 4 und die von de Haas und v. Alphen untersuchte Titanprobe in jeder Beziehung nahezu übereinstimmen. Bei Titan 3 ist in Tab. 10 nur der unterste Sprung aufgenommen.

Zusammenfassung

Es wurden an Proben von Barium, Indium, Thallium, Graphit und Titan Messungen über den Widerstand, insbesondere Messungen über den Eintritt der Supraleitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 1,2 und 273° abs. angestellt. Die untersuchten Proben waren sehr rein. Die früheren Messungen betreffs der Supraleitfähigkeit von Indium, Thallium und Titan wurden durch die vorliegenden Messungen im wesentlichen bestätigt.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir vielmals für die Gewährung von Stipendien an zwei (F. und W.) von uns.

1) W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Proc. Amsterdam **34**. I. S. 70 bis 74. 1931.

2) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] **7**. S. 794. 1930.

3) W. Meißner, Z. Physik. **60**. S. 181. 1930.

(Eingegangen 3. Februar 1932)

**Beitrag zur Theorie des elektrischen Widerstandes
und der Supraleitfähigkeit der Metalle**

Von Erich Kretschmann

(Mit 3 Figuren)

Die vorliegende Arbeit stellt den elektrischen Widerstand und die Supraleitfähigkeit reiner, makroskopisch isotroper, fester Metalle in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, magnetischem Feld und Druck dar. Ausgangspunkt und Grundlage der Darstellung ist der in früheren Abhandlungen des Verfs.¹⁾ aus allgemeinen Voraussetzungen abgeleitete Satz, daß nur durch Austausch von freien mit gebundenen Leitungselektronen elektrischer Widerstand in metallischen quasiisotropen Leitern entsteht, während eine abgeschlossene, dem Fermischen Geschwindigkeitsverteilungsgesetze gehorchende Schar freier Elektronen widerstandslos durch den Leiter strömt. Dies steht in grundsätzlichem Widerspruch zu den neuen Theorien²⁾ der Elektrizitätsleitung, welche die Ursache des Widerstands lediglich in der Unordnung des Kraftfeldes suchen, in dem sich die freien Elektronen bewegen, und den Widerstand Null einem idealen Metallkristall beim absoluten Nullpunkt der Temperatur zuschreiben. Abgesehen von der inneren Schwierigkeit, die dieser Auffassung die bei ihrer Begründung vernachlässigte ungeordnete Wechselwirkung der freien Elektronen miteinander bereiten muß, widersprechen ihr auch die vorliegenden Messungsergebnisse entschieden: die höchsten Grade gewöhnlicher Leitfähigkeit werden bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt fast ebensogut von polykristallinen gut

1) E. Kretschmann, *Ann. d. Phys.* [4] **86**. S. 914. 1928; **80**. S. 109. 1926. Eine Durchbrechung der Schrödingerschen Wellenmechanik beim Elektronenaustausch, wie in der erstgenannten Arbeit angenommen, braucht nicht stattzufinden. Es genügt der Verlust der Strömungsgeschwindigkeit der freien Elektronen bei der Bindung, der eine Durchbrechung der statistischen Voraussetzungen der Widerstandslosigkeit darstellt. Eine genauere Untersuchung der theoretischen Voraussetzungen der Supraleitfähigkeit soll alsbald folgen.

2) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von L. Nordheim, *Ann. d. Phys.* [5] **9**. S. 607—640, 641—678. 1931; Léon Brillouin, „Die Quantenstatistik und ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle“. J. Springer, Berlin 1931.

gealterten Stoffproben wie von Einkristallen erreicht¹⁾, obwohl die [nach Sommerfeld²⁾ berechneten] „mittleren Weglängen“ der freien Elektronen dabei schon an 0,1 mm herankommen, und die Supraleitfähigkeit gar zeigt eine ausgesprochene Vorliebe für Legierungen und wenig reine polykristalline Metallstücke, während sie die reinsten Einkristalle anderer Stoffe hartnäckig verschmäht.³⁾

Gemäß dem oben angeführten allgemeinen Satze ist der spezifische Widerstand makroskopisch isotroper metallischer Leiter, wie im folgenden (Abschn. I, 3) abgeleitet wird, proportional der Zahl der in der Raum- und Zeiteinheit vor sich gehenden Vertauschungen freier und gebundener Elektronen. Zur näheren Bestimmung dieser Zahl sind in Abschn. II auf Grund der in Abschn. I, 1 u. 2 kurz dargelegten allgemeinen Vorstellungen über das Elektronengas im Metall sehr einfache Gesetze des Elektronenaustausches aufgestellt und in modellmäßig vereinfachter Weise begründet. Als hauptsächlich maßgebender Faktor für die Auslösung und Verstärkung oder Schwächung des Austauschs und damit des elektrischen Widerstandes tritt (Abschn. III, 1) die Wärmeenergie der Atome auf, an deren Erhöhung oder Erniedrigung die gebundenen Leitungselektronen beteiligt sind.

Genaue Proportionalität zwischen spezifischem Widerstand und Atomenergie besteht in Wirklichkeit bekanntlich nicht und wird von der Theorie auch nicht verlangt. Die Abweichungen, die sie (Abschn. III, 2 u. 3) bei hohen Temperaturen fordert und bei tiefen zuläßt, liegen in der Richtung der gemeinhin beobachteten. Auch die absolute Größenordnung der spezifischen Widerstände ergibt sich für fast alle Metalle ohne ad hoc gewählte Konstanten richtig (Abschn. III, 3), ebenso der Widerstandssprung der Supraleiter (Abschn. III, 4), als eine Wirkung des intramolekularen Magnetfeldes. Weiter wird die Erniedrigung der Sprungtemperatur der Supraleiter und die Erhöhung des Widerstands gewöhnlicher Leiter durch ein starkes äußeres Magnetfeld (Abschn. IV, 1 u. 2), sowie schließlich in Abschn. V die Abhängigkeit des Widerstandes vom hydrostatischen Druck abgeleitet und nach Größenordnung und Verlauf in Einklang mit den Beobachtungen gefunden.

1) Vgl. z. B. W. Meißner, Phys. Ztschr. 26. S. 692. 1925.

2) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 24. 1928.

3) Vgl. z. B. den Bericht von W. Meißner in „Metallwirtschaft“ X. S. 289—295 und 310—313. 1931 (Nr. 15, 16).

Wenn so die weitgehende und zwanglose Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung bei mannigfachen und in ihrer Gesamtheit hier zum erstenmal in theoretischen Zusammenhang miteinander gebrachten Erscheinungen hoffen läßt, daß die Züge des gezeichneten Bildes im wesentlichen Wirklichkeitsgetreu sind, so soll doch keineswegs verkannt werden, daß die Darstellung noch dringend der Vertiefung, sowie der Ausarbeitung und Verbesserung im einzelnen bedarf. Auf weitere, auch zu diesem Zweck vermutlich dienliche Anwendungsmöglichkeiten der Theorie ist im Schlusse hingewiesen, wo insbesondere auch zur Frage der Wärmeleitung kurz Stellung genommen wird.

I. Allgemeine Voraussetzungen

1. Das Elektronengas

Es wird angenommen, daß die freien Leitungselektronen der Metalle die Fermische Geschwindigkeitsverteilung haben. Diese ist annähernd unabhängig von der Temperatur, solange

$$(1) \frac{n_f \cdot h^3}{2 \cdot (2 \pi \mu k T)^{3/2}} \gg 1 \quad (n_f = \text{Zahl der freien Elektronen in } 1 \text{ cm}^3, \mu = \text{Ruhmasse eines Elektrons}),$$

oder das Elektronengas entartet ist.¹⁾ Setzt man n_f gleich der Zahl der Goldatome in der Raumeinheit und $T = 300^\circ$, so ist die links stehende Zahl gleich 2190. Im folgenden werden nur feste Metalle betrachtet, bei denen die Entartungsbedingung (1) bis zum Schmelzpunkt hinauf erfüllt ist.

Die Dichte der Elektronen im Geschwindigkeitsraume eines entarteten Gases ist annähernd gleichförmig bis zu der Geschwindigkeit

$$v_s = \frac{1}{2} \frac{h}{\mu} \left(\frac{3 n_f}{\pi} \right)^{1/3},$$

welche die Mitte eines steilen Abfalls zu verschwindender Dichte bei größeren Geschwindigkeiten bezeichnet. Mit dem oben angenommenen Wert von n_f wird für Gold

$$v_s = 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm/sec.}$$

Das reicht aus zur Überwindung einer Potentialdifferenz von

1) Vgl. für diese und die folgenden Angaben über die Fermische Geschwindigkeitsverteilung z. B. A. Sommerfeld, *Ztschr. f. Phys.* 47. S. 1. 1928.

5,4 Volt. Der mittlere Geschwindigkeitsbetrag eines freien Elektrons ist angenähert

$$(2) \quad v = \frac{3}{4} v_s = \frac{3}{8} \frac{h}{\mu} \left(\frac{3 n_f}{\pi} \right)^{1/2}.$$

2. Die elektrische Doppelschicht an der Metallgrenze

Daß trotz dieser großen Geschwindigkeiten die freien Elektronen im Metall bleiben, wird erklärt durch die Wirksamkeit einer elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche des Metalls. Für diese machen wir uns folgendes vereinfachte Bild: Die äußersten Atome eines Metalls bilden zusammen eine Schicht, in der man, von außen nach innen kommend, zuerst eine rein negative Belegung, gebildet aus den an die Atome gebundenen Elektronen, und dann auf der die Atomkerne enthaltenden Fläche eine im ganzen positive Belegung antrifft. Diese Doppelschicht wird verstärkt durch eine dünne Elektronendampfschicht außen und eine entsprechende positive Raumladung innen, die durch das Fehlen der herausgedampften Elektronen verursacht ist.¹⁾ Hieraus ergibt sich ein Abfall der mittleren potentiellen Energie, P , eines freien Elektrons von außen nach innen von der in Fig. 1 gezeichneten

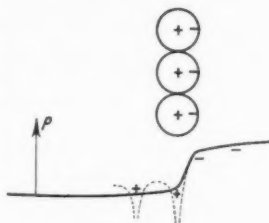


Fig. 1

Art. Die punktmeechanisch an den Stellen der Atomkerne anzunehmenden Potentialtrichter (vgl. die gestrichelte Kurve) sind dabei einfach mit dem Potential zwischen ihnen ausgeglichen. Das ist auch sachlich in vermutlich weitgehendem Maße begründet: erstens durch die ausgleichende Wirkung der Beweglichkeit der freien Elektronen und zweitens durch die wellenmechanische Notwendigkeit der endlichen Ausdehnung eines jeden ein Elektron darstellenden Wellenpakets.

Aus Beobachtungen von Elektroneninterferenzen an Metallkristallen sind die gesamten Differenzen von Außen- und Innenpotential (für die interferierenden Elektronen) bei einer Reihe von Metallen zu 4 Volt (Bi) bis 17 Volt (Al) berechnet worden.²⁾

1) Über die Verteilung der Raumladung vgl. J. Frenkel, Ztschr. f. Phys. 51. S. 232. 1928.

2) Vgl. H. Mark u. R. Wierl, „Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung“. Bornträger, Berlin 1931, S. 95. Dasselbst weitere Hinweise.

3. Der spezifische Widerstand

Der Widerstand, den eine Strömung der freien Elektronen durch das Metall erleidet, wird nach den in der Einleitung angeführten Arbeiten des Verf.s nur dadurch verursacht, daß fortwährend von den Atomen des Metalls Elektronen des Stroms eingefangen und nach Verlust ihrer Strömungsgeschwindigkeit wieder freigelassen werden. Geschieht dies wahllos, d. h. ohne Ansehen der Geschwindigkeitsbeträge und -richtungen, mit Γ Elektronen in der Raum- und Zeiteinheit, und sind \mathcal{E}_x , i_x , \bar{x} treibendes elektrisches Feld, Stromdichte und Strömungsgeschwindigkeit, so hat man bei stationärem Zustande:

$$-n_f \cdot e \cdot \mathcal{E}_x = \Gamma \cdot \mu \cdot \bar{x}$$

nach dem Impulssatz,

$$i_x = -n_f \cdot e \cdot \bar{x}$$

und folglich den spezifischen Widerstand:

$$(3) \quad \varrho = \frac{\mathcal{E}_x}{i_x} = \frac{\mu}{e^2} \cdot \frac{\Gamma}{n_f^2}.$$

II. Der Austauschmechanismus

1. Die Freilassung gebundener Elektronen

Jeden Austausch eines gebundenen mit einem freien Elektron denke ich mir dadurch verursacht und eingeleitet, daß die Energie des gebundenen Elektrons die (mittlere) Höhe U der potentiellen Energie überschreitet, die es beim Austritt aus dem Atom überwinden muß. Über die Größe dieses „Austrittspotentials“ U kann zunächst nur ausgesagt werden, daß sie zwar durch P bei gegebener Verteilung der freien Elektronen bestimmt ist, aber im allgemeinen nicht unerheblich über P liegen muß, weil das freiwerdende Elektron seinen Platz gegen die Kräfte der bereits freien unter vorübergehender Störung des Gleichgewichts der Elektronenverteilung einnehmen muß.

Von jedem Atom oder Ion, wo die Energie E mindestens eines gebundenen Elektrons größer als U ist, werde ohne Verzögerung ein solches Elektron freigelassen mit der aus dem Energieüberschuß sich ergebenden Austrittsgeschwindigkeit

$$\sqrt{\frac{2}{\mu}(E - U)}.$$

Wenn daher von n Atomen oder -Ionen der Raumeinheit, die an dem Elektronenaustausch überhaupt beteiligt sind,

gleichzeitig $n - z$ mindestens ein gebundenes Elektron der Energie E haben, während bei den z übrigen bereits ein Elektron frei geworden ist, so ist die Zahl der Elektronenbefreiungen in der Raum- und Zeiteinheit

$$(4) \quad \Gamma = A \cdot \sqrt{E - U} \cdot (n - z)$$

zu setzen, wobei A weder von E oder n , noch wesentlich von der Zahl der Elektronen pro Atom abhängt, deren Energie zur Befreiung ausreicht; denn indem eines von ihnen frei wird, werden eben dadurch alle anderen fester an das Restatom gebunden, dessen Ladung um ϵ erhöht ist. Diese Erhöhung der Ladung bewirkt am Orte des Atoms eine Erniedrigung des Elektronenpotentials, die sich erst auf die Durchschnittshöhe auffüllt, wenn irgendein anderes Elektron den Ort des befreiten einnimmt.¹⁾ Es wird somit durch die Befreiung von Elektronen die Zahl der „Plätze“, die unterhalb eines bestimmten Energiebetrages im Sinne des Pauli-verbotes²⁾ für freie Elektronen verfügbar sind, immer im gleichen Maße vergrößert wie die Zahl der gleichzeitig freien Elektronen selbst.

Die Konstante A in (4) läßt sich der Größenordnung nach folgendermaßen abschätzen: Die Strecke a , die das Elektron im Mittel von seiner Anfangslage im Atom aus bis zur völligen Befreiung zurückzulegen hat, muß ungefähr gleich dem Atomradius sein oder wenn V das Atomvolumen ist

$$a \sim \frac{1}{2} V^{1/3}.$$

Die zur Befreiung nötige Zeit wird unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit gleichförmig von Null bis zur Austrittsgeschwindigkeit $\sqrt{\frac{2}{\mu}(E - U)}$ wächst,

$$\tau = 2a \sqrt{\frac{\mu}{2(E - U)}},$$

1) Freie und gebundene Elektronen unterscheiden sich voneinander nicht so sehr durch die Orte, an denen sie vorzugsweise zu finden sind, als dadurch, daß bei den freien Elektronen stets Strömungen vorhanden sind, auch ohne äußeres Feld, bei den gebundenen Elektronen dagegen nicht.

2) Wir betrachten dieses Verbot als ein nur für Gleichgewichtszustände — innerhalb eines Moleküls oder innerhalb einer statistischen Gemeinschaft — geltendes Gesetz. Die Übergangsmöglichkeit aus einem erlaubten Gleichgewichtszustand in einen anderen der Art wird durch das Verbot nicht beschränkt.

somit

$$\Gamma = \frac{n-z}{\tau} = \sqrt{\frac{2}{\mu}} \cdot \sqrt{E-U} \cdot \frac{n-z}{2a}$$

und

$$(5) \quad A = \sqrt{\frac{2}{\mu}} \cdot \frac{1}{2a} \sim \sqrt{\frac{2}{\mu}} \cdot V^{-\frac{1}{3}}.$$

2. Die Bindung freier Elektronen

Bei stationärem Zustande rückt in jede bei einem Atom freigewordene Elektronenstelle sofort ein freies Elektron ein. Die Zeit τ' , die dieser Vorgang im Mittel erfordert, kann nur von der Anziehungskraft des Ions und den Geschwindigkeiten und Abständen der ihm nächsten freien Elektronen abhängen. Da hierin bei den betrachteten Metallen keine wesentliche Änderung mit der Temperatur eintritt, so ist auch die Zahl B der pro Freistelle und Zeiteinheit eingefangenen Elektronen nahezu konstant und ebenso die durch

$$B = \frac{1}{\tau'},$$

bestimmte, durchschnittlich zum Einfangen gebrauchte Zeit τ' . Von den z -Ionen der Raumeinheit, die gleichzeitig eine Stelle frei haben, werden in 1 Sek.

$$(6) \quad \Gamma = B \cdot z$$

freie Elektronen gebunden.

Bei n_f freien Elektronen der Raumeinheit haben die einer Bindungsstelle am nächsten befindlichen einen mittleren Abstand

$$b \sim \frac{1}{2} n_f^{-\frac{1}{3}}$$

von dieser. Unter der Voraussetzung, daß b nicht groß gegen den Atomradius oder n_f nicht sehr klein gegen die Zahl der Atome im Kubikzentimeter ist, sowie im Hinblick darauf, daß die Richtung der Geschwindigkeit des in Bindung gehenden Elektrons auf die Bindungsstelle zu sich unter der Wirkung der wachsenden Anziehung, die von der frei werdenden Stelle ausgeht, bereits während des Befreiungsvorgangs einstellen dürfte, werde τ' einfach gleich der Zeit geschätzt, die zum Durchlaufen von b mit der mittleren Geschwindigkeit (2) (Abschn. I, 1) der freien Elektronen gebraucht wird, also

$$(7) \quad B \sim \frac{v}{b} \sim \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{h}{\mu} \cdot n_f^{2/3}.$$

3. Die Erhöhung des Austrittspotentials durch Freiwerden von Elektronen

Es werde angenommen, daß bei Vergrößerung der Zahl (z) der freigelassenen Elektronen im Innern des Metalls auch von den gebundenen Elektronen die nach Abschn. I, 2 zur äußeren Belegung der Grenzdoppelschicht gehören, der gleiche Bruchteil frei wird und ins Metallinnere tritt. Dadurch muß eine der Zahl der Freilassungen proportionale Erhöhung des inneren Elektronenpotentials P und damit eine gleiche des nach Abschn. II, 1 durch P bestimmten Austrittspotentials U eintreten. Die gesamte potentielle Energie der freien Elektronen und Ionen des Metallinnern bleibt natürlich dieselbe. Es ist somit

$$\Delta U = \Delta P = C \cdot \Delta z \quad (C = \text{const})$$

und wenn man den, gegebenenfalls zu extrapolierenden, Wert von U für $z = 0$ mit U_0 bezeichnet:

$$(8) \quad U - U_0 = C \cdot z.$$

Die Konstante C läßt sich wieder abschätzen. Auf die Flächeneinheit der Grenze entfallen von den V^{-1} Atomen der Raumeinheit etwa $V^{-1/2}$ und von Δz -Elektronenbefreiungen der Raumeinheit kommen auf sie demnach

$$\Delta z \cdot \frac{V^{-1/2}}{V^{-1}} = \Delta z \cdot V^{1/2}.$$

Nur die Hälfte hiervon kann man aber Elektronen der äußeren Seite der Grenzatom- oder der negativen Belegung der Doppelschicht zurechnen. Der mittlere Abstand dieser Elektronen von der durch die Atomkerne gehenden Fläche der positiven Belegung kann roh auf

$$\frac{1}{8} V^{1/2}$$

geschätzt werden. Das entspricht einer mittleren Entfernung von $\frac{1}{4} V^{1/2}$ zwischen Elektron und Kern. Unter der Voraussetzung gleicher Schwächung beider Belegungen ergibt sich so eine Verminderung des Doppelschichtmoments der Flächeneinheit um

$$\sim \frac{1}{2} \epsilon \cdot \Delta z \cdot V^{1/2} \cdot \frac{1}{8} V^{1/2} = \frac{1}{16} \epsilon V^{1/2} \cdot \Delta z$$

und Erhöhung des inneren Elektronenpotentials um

$$\Delta P = \Delta U \sim \frac{\pi}{4} \cdot \epsilon^2 \cdot V^{1/2} \cdot \Delta z.$$

Daraus folgt:

$$(9) \quad C = \frac{\Delta U}{\Delta z} \sim \frac{\pi}{4} \cdot \epsilon^2 \cdot V^{1/2}.$$

Im nächsten Abschnitt wird dargelegt, daß diese Erhöhung von U stets nur einen Teil der Wärmeenergie eines Atoms ausmacht. Da nun die Atomwärme $3kT$ erst für $T = 4000^\circ$ etwa gleich $\epsilon \cdot 1V$ ist, so ergibt sich innerhalb erreichbarer Temperaturen nach Abschn. I, 2 nur eine verhältnismäßig sehr kleine Verringerung der Grenz Doppelschicht.

III. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Temperatur und sein absoluter Betrag bei den einzelnen Metallen

1. Die Wärmeenergie der Atome als Befreiungsenergie der gebundenen Leitungselektronen

Um die allgemein bei reinen Metallen beobachtete Zunahme des spezifischen Widerstands ϱ mit T zu erklären, nehmen wir an, daß die wachsende Wärmeenergie der Metallatome zugleich den an sie gebundenen Leitungselektronen als Befreiungsenergie zugute kommt. Diese Annahme ist dadurch begründet, daß die auf den höchsten Energiestufen gebundenen Elektronen zugleich als die vom Kern am weitesten entfernten die dynamische Verbindung mit den Nachbaratomen vermitteln und dadurch zu Trägern der Schwingungsenergie des Atomgitters werden müssen.

Wenn also q solcher gleichberechtigter Leitungselektronen an ein Atom der Wärmeenergie W gebunden sind, so soll die Energie eines jeden von ihnen um

$$(10) \quad E - E_0 = \frac{W}{q}$$

über ihren Wert E_0 bei $T = 0$ erhöht sein.

Bei mittleren und höheren Temperaturen werden wir unter den q Elektronen, die als gleichberechtigte Teilhaber der Atomenergie in (10) auftreten, die Elektronen der äußersten Gruppe mit gleicher Haupt- und azimuthaler Quantenzahl verstehen, die sich voneinander nur durch die Einstellung ihrer magnetischen Spin- und Bahnmomente unterscheiden. Erst bei sehr tiefen Temperaturen, wo die durch magnetische Einstellung bedingten Energieunterschiede der Elektronen mit der Atomwärme vergleichbar werden¹⁾, mag diese vorzugsweise einem Teil der Elektronengruppe zugute kommen. Da unter E in (10) sinngemäß die jeweils höchste Elektronenenergie

1) Die Einstellungsenergie zweier Bohrschen Magnetonen im Abstände 10^{-8} cm voneinander beträgt $0.85 \cdot 10^{-10}$ erg und ist gleich der Debyeschen Atomenergie $\frac{3\pi^4}{5} \frac{kT^4}{\Theta^3}$ bei etwa $T = 10^\circ$ für $\Theta = 100^\circ$ und $T = 23^\circ$ für $\Theta = 300^\circ$.

zu verstehen ist, so nimmt hiernach q bei sehr tiefen Temperaturen mit T ab, sofern es groß genug (etwa > 2) dazu ist.

2. Der elektrische Widerstand als Funktion der Atomenergie

Aus den Gleichungen des vorigen Abschnitts, II,

$$(4) \Gamma = A \cdot \sqrt{E - U} \cdot (n - z); \quad (6) I = B \cdot z$$

und

$$(8) U - U_s = C \cdot z \text{ folgt zunächst:}$$

$$Bz = A \cdot \sqrt{E' - Cz}$$

mit

$$(11) E' = E - U_s$$

und weiter

$$(12) z = \frac{2E'}{C} \frac{\sqrt{1+\eta}-1}{\eta} = \frac{E'}{C} \left(1 - \frac{\eta}{4} + \frac{\eta^2}{8} \mp \dots\right),$$

wobei

$$(13) \eta = \frac{4B^2}{A^2 C^2} \cdot \frac{E'}{(n-z)^2}$$

gesetzt ist. Durch Einsetzen von (6) und (12) in die Widerstandsformel

$$(3) \varrho = \frac{\mu}{\epsilon^2} \cdot \frac{\Gamma}{n_j^2} \text{ (Abschn. I) ergibt sich dann:}$$

$$(14) \varrho = \frac{\mu}{\epsilon^2} \cdot \frac{B}{C} \cdot \frac{E'}{n_j^2} \left(1 - \frac{\eta}{4} + \frac{\eta^2}{8} \mp \dots\right).$$

Die in der Klammer stehende Entwicklung von

$$\frac{2}{\eta} (\sqrt{1+\eta} - 1)$$

ist zwar nur für $\eta < 1$ praktisch brauchbar, aber diese Bedingung wird, wie wir sehen werden, in der Regel von selbst erfüllt.

Ferner gelten die Gleichungen (12) und (14) nur für

$$E' = E - U_s \geq 0,$$

da nach dem in Abschn. II, 1 Gesagten für $E < U_s$ kein Elektronenaustausch mehr stattfindet und damit Supraleitfähigkeit,

$$\varrho = 0 \quad \text{und} \quad z = 0,$$

eintritt.

Die Atomwärme W geht nach (10) und (11) durch

$$(15) E' = \frac{W}{q} + (E_0 - U_s)$$

in ϱ ein. Für $\frac{W}{q} \geq U_s - E_0$ wird also

$$(16) \quad \varrho = \frac{\mu}{\epsilon^2} \cdot \frac{B}{C} \cdot \frac{W}{q n_f^2} \left(1 - \frac{\eta}{4} + \frac{\eta^2}{8} \mp \dots \right) + \varrho_0$$

mit

$$(16a) \quad \varrho_0 = \frac{\mu}{\epsilon^2} \cdot \frac{B}{C} \cdot \frac{E_0 - U_s}{n_f^2} \left(1 - \frac{\eta}{4} + \frac{\eta^2}{8} \mp \dots \right),$$

während für $\frac{W}{q} < U_s - E_0$ Supraleitfähigkeit, $\varrho = 0$, statthat. Auch der „Restwiderstand“, ϱ_0 ¹⁾, hängt durch η und n_f noch von W ab, aber wegen der Kleinheit von η und weil n_f sich als annähernd konstant erweisen wird, tatsächlich nur wenig.

Es können nun zwei Fälle eintreten: Entweder die Energie E der gebundenen Leitungselektronen sinkt bis $T = 0$ nicht unter den tiefsten, für $z = 0$ geltenden Wert U_s ihres Austrittspotentials U herab,

$$U_s \leq E_0.$$

In diesem Falle ist $\varrho > 0$ für jede Temperatur und kann nur im Grenzfall $T = 0$, $U_s = E_0$ verschwinden.

Oder es ist

$$U_s > E_0.$$

In diesem Falle besteht Supraleitfähigkeit unterhalb der Temperatur, bei der

$$\frac{W}{q} = U_s - E_0$$

wird.

Jede der angeführten zwei Möglichkeiten ist bekanntlich bei einer Reihe reiner Metalle verwirklicht. Daß in den supra-leitenden Stoffen der Widerstand beim Überschreiten der „Sprungtemperatur“ beinahe unstetig mit einem endlichen Betrage einsetzt, soll in Abschn. III, 4 erklärt werden. Die Sprungtemperatur liegt stets sehr tief, im Gebiete der Heliumtemperaturen, und bei den übrigen gut leitenden Metallen, bei denen Supraleitfähigkeit nicht gefunden wurde, ist der Widerstand in der Nähe des absoluten Nullpunkts in der Regel klein gegen seinen Wert bei 0° C. In beiden Fällen muß nach (16), (16a) und (15)

$$(17) \quad |E_0 - U_s| \ll E'_{273} = E_{273} - U_s$$

angenommen werden.

1) So nennen wir ϱ_0 im folgenden auch bei den Supraleitern, wo der Ausdruck (16a) negativ ist.

Wir betrachten diese bei reinen Metallen vielleicht ausnahmslos¹⁾ bestehende Einstellung der Energiewerte E und U , aufeinander als eine, allerdings noch nicht theoretisch abgeleitete Folge des Gleichgewichts, in das sich bei $T = 0$ die Metallatome mit den freien Elektronen setzen müssen. Wächst die Atomwärme, so vergrößert sich auch E gemäß (10), aber gleichzeitig U um beinahe ebensoviel; denn nach (8) (Abschn. II, 3), (11) und (12) ist

$$(17a) \quad E - U = E' \left(\frac{\eta}{4} - \frac{\eta^2}{8} \pm \dots \right) = (E - U_0) \left(\frac{\eta}{4} - \frac{\eta^2}{8} \pm \dots \right)$$

und $\eta/4$ ist, wie schon gesagt, klein gegen 1. Mit steigender Temperatur wächst nach (16) der spezifische Widerstand in erster Linie proportional zu der Atomwärme W .

Weil aber η nach (13) und (15) und infolge der Elektronenbefreiungen n , ebenfalls mit T wachsen, so muß ϱ in allmählich steigendem Maße hinter W zurückbleiben. Doch ist dieses Zurückbleiben, wie sogleich gezeigt werden soll, verhältnismäßig gering.

Bei Abkühlung wieder kann man nach Abschn. III, 1 etwa im Bereich der Wasserstofftemperaturen eine unter Umständen erhebliche Verminderung der in (16) eingehenden Teilungsziffer q von W und eine entsprechende Vergrößerung des Verhältnisses von ϱ zu W erwarten.

Sowohl die angenäherte Proportionalität von ϱ zu W bei mittleren und höheren Temperaturen als auch die angegebenen Abweichungen entsprechen der Regel nach dem tatsächlichen Verhalten der Metalle.²⁾ Wie weit die Übereinstimmung geht, könnte allerdings erst eine genauere und für jedes Metall einzeln durchzuführende Untersuchung lehren.³⁾

3. Theoretische Abschätzung der absoluten Beträge von q , η und z

Mit Hilfe der in Abschn. II vorgenommenen Abschätzungen der Konstanten A , B und C soll jetzt die Größenordnung des spezifischen Widerstands für die einzelnen Metalle berechnet werden.

1) Vgl. die Messungen von W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] 7, S. 761—797 u. 892—936. 1930.

2) Mit Ausnahmen vermutlich. Vgl. E. Grüneisen, Handb. d. Phys. XIII, S. 13ff.

3) Für eine solche müßte zunächst $W(T)$ bei den einzelnen Metallen bestimmt werden. Die Debyesche Formel für W genügt bei tiefen Temperaturen nach den vorliegenden Messungen offenbar nicht. Vgl. im folgenden Anmerkung 3), S. 585.

Nach (7), (9) und (16) (Abschn. II, 2; II, 3 und III, 2) wird für Temperaturen, bei denen in grober Näherung schon $W = 3kT$ gesetzt werden darf, unter Vernachlässigung von $\eta/4$ gegen 1 und ϱ_0 gegen ϱ

$$\varrho \sim \frac{9}{\pi} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{h}{\epsilon^4} \cdot \frac{kT}{q \cdot n_f^{1/2} \cdot V^{1/2}}$$

oder wenn man die Zahl der auf 1 Atom entfallenden freien Elektronen

$$(18) \quad f = n_f V$$

einführt:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho &\sim \frac{9}{\pi} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{h}{\epsilon^4} \cdot \frac{kT}{q} \cdot \left(\frac{V}{f^2}\right)^{1/2} \\ &= 4,89 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T}{q} \cdot \left(\frac{V}{f^2}\right)^{1/2} (\text{cmgsec}). \end{aligned} \right.$$

Die in der 4. Spalte von Tab. 1 angegebenen Werte von ϱ sind nach (19) berechnet unter der Annahme $f = 1$, die jedenfalls die einfachste und bei einer Reihe von Metallen (wie Ag, Au, Cu) die von vornherein wahrscheinlichste ist; daneben stehen die gemessenen ϱ -Werte.¹⁾ Die Zahlen q sind der Hund-Mac Lenanschen Tabelle des periodischen Systems entnommen²⁾, und zwar ist gemäß der Voraussetzung $f = 1$ und dem in Abschn. III, 1 Ausgeführten q für jedes Atom gleich der Anzahl der Elektronen gesetzt, die nach Entfernung des äußersten oder eines der äußersten Elektronen als nunmehr äußerste n, l -Gruppe stehenbleiben.

Man sieht, daß auf diese Weise die richtige Größenordnung von ϱ fast durchweg und in den meisten Fällen sogar besser getroffen wird, als bei dem Grade der Unbestimmtheit der in (19) eingehenden Konstanten A, B, C erwartet werden durfte.

Besonders befriedigend ist es, daß die drei bestleitenden Metalle Au, Ag und Cu auch theoretisch die kleinsten Werte von ϱ erhalten infolge des höchsten Betrages 10 von q , der für sie gilt.

Im ganzen wird aber der Gang der ϱ -Werte nur zum Teil richtig wiedergegeben. Das liegt erstens wahrscheinlich daran, daß die vereinfachte Darstellung des Austauschmechanismus der

1) Die meisten sind aus Landolt-Börnstein II, S. 1047. 1923, die Werte für Th, Zr, Be aus der Arbeit von W. Meißner und B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 761—797 u. 892—936, 1930. Es ist von mehreren für dasselbe Metall angegebenen Werten ϱ stets der kleinste, als vermutlich der reinsten Probe zugehörig, benutzt.

2) Vgl. z. B. A. Haas, „Atomtheorie“, S. 112, 113. Leipzig 1929.

Tabelle 1

Metall	$V^{2/3} \cdot 10^{18}$	q ($f = 1$)	$\varrho_{\text{ber.}} \cdot 10^{18} \text{ sec} \sim$ ($f = 1$)	$\varrho_{\text{gem.}} \cdot 10^{18} \text{ sec}$	$\eta \sim$ nach (24) ($f = g = 1$)
Au	6,58	10	0,88	1,62	0,062
Ag	6,61	10	0,88	1,63	0,062
Cu	5,17	10	0,69	1,73	0,11
Cr	5,32	5	1,4	2,39	0,10
Al	6,50	2	4,3	3,05	0,045
Na	11,5	6	2,6	4,75	0,11
Mg	8,1	1	10,8	4,79	0,036
Mo	6,22	5	1,7	4,87	0,31
Ca	12,2	1	16	5,10	0,019
Rh	5,76	8	0,96	5,17	0,66
Jr	5,87	1	7,8	5,88	0,10
W	6,32	1	8,4	5,88	0,089
Zn	6,11	1	8,1	6,38	0,11
K	17,8	6	3,9	7,36	0,10
Cd	7,72	1	10,3	8,42	0,12
Be	3,93	1	5,2	8,8	0,51
Jn	8,80	2	5,9	9,3	0,23
Li	7,72	2	5,1	9,4	0,30
Os	5,81	1	7,2	10,6	0,34
Co	4,97	1	6,6	10,8	0,49
Pt	6,11	1	8,1	10,9	0,33
Fe	5,16	1	6,9	11,1	0,47
Pd	6,16	9	0,91	11,3	3,1
Rb	20,5	6	4,6	12,9	0,24
Ni	4,95	1	6,6	13,4	0,75
Th	10,66	1	14,2	14,4	0,21
Sn	7,80	1	10,4	14,5	0,35
Ru	5,80	7	1,1	16,1	5,5
Ta	6,88	1	9,2	16,3	0,58
Tl	9,35	2	6,2	19,5	0,89
Cs	23,8	6	5,3	21,4	0,50
Pb	9,81	1	13,2	22,6	0,54
Sr	14,57	1	20	33,7	0,54
As	7,77	2	5,2	39,1	5,2
Sb	9,68	2	6,5	43,4	4,1
Zr	8,20	1	11	45,5	3,2
Ga	7,25	2	4,8	58,5	13,4
La	11,2	1	15	65,3	3,5
Ce	10,5	1	14	85,5	6,8
Bi	10,7	2	7,2	126	28,4

Leitungselektronen, auf die sich die Berechnung von ϱ gründet, den hierfür maßgebenden Eigenschaften der Metallatome sicher-

lich nur ungenügend gerecht wird. Zweitens aber muß wohl in einzelnen Fällen, wo das Verhältnis des berechneten zum tatsächlichen Werte von ρ besonders klein wird, wie bei Bi, Ga, Ru, Pd, die einfachste Annahme, daß auf jedes Atom ein freies Elektron kommt, $f = 1$, aufgegeben werden. Statt dessen mag f etwa gleich einem einfachen Bruche, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, ..., gesetzt werden, entsprechend der Vorstellung, daß in den Kristalliten des Metalls nur die Atome eines einfachen Teilgitters ionisiert sind. Der Austausch von freien und gebundenen Elektronen wird dann bei den übrigen Atomen stattfinden, so daß

$$(20) \quad n - z + n_f = \frac{1}{V} \quad \text{für } f < 1 \text{ wird.}$$

Zu dem gleichen Schlusse führt auch die Abschätzung der Zahl η , die nach (16) das Zurückbleiben von ρ hinter der Atomwärme wesentlich bestimmt. Setzt man allerdings in

$$(13) \quad \eta = \frac{4 B^2}{A^2 C^2} \cdot \frac{E'}{(n - z)^2} \quad (\text{Abschnitt III, 2})$$

einfach die Ausdrücke (5), (7) und (9) für A , B und C aus Abschnitt II, 1, 2 und 3 ein, ferner wieder $E' = \frac{3kT}{g}$ und

$$(21) \quad g = (n - z) \cdot V,$$

so erhält man:

$$(22) \quad \eta \sim \frac{54}{\pi^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{h^2 \cdot k}{\mu \cdot e^4} \cdot T \cdot \frac{f^{1/2}}{g \cdot g^2} = 0,18 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{f^{1/2}}{g \cdot g^2}.$$

Hier ist g nach (21), da $z \ll n$ ist, wie sogleich gezeigt wird, annähernd das Verhältnis der Zahl der Austauschstellen zur Zahl der Atome und wird gleich 1 mit $f = 1$.

Die aus (16) sich ergebende Forderung, daß

$$(23) \quad \frac{\eta}{4} - \frac{\eta^2}{8} \pm \dots \leq 1$$

sein müsse in dem Maße, wie ρ noch proportional zu W bleibt, erscheint auch unter der Annahme $f = g = 1$ als hinreichend erfüllt.

Führt man aber in den Ausdruck (13) für η statt des Quotienten B/C den spezifischen Widerstand mittels (14) ein, so wird unter Benutzung von (23)

$$(24) \quad \eta \sim \frac{2}{3} \rho^2 \cdot \frac{e^4 \cdot q}{\mu k T \cdot V^{1/2}} \cdot \frac{f^4}{g^2}.$$

Hieraus mit Hilfe der gemessenen ρ -Werte für $T = 273^\circ$ und $f = g = 1$ sind die in der letzten Spalte der Tab. 1 stehenden Zahlen η berechnet. Man sieht, daß auch so die Forderung (23) in der Regel genügend erfüllt ist, daß man aber gerade in den

Fällen, wie Bi, Ga, Ru, Pa, in denen die Kleinheit des mit $f = 1$ errechneten spezifischen Widerstands die Annahme $f < 1$ nahelegte, auch jetzt zu der gleichen Annahme geführt wird.

Setzt man z. B. für Bi, das hexagonal kristallisiert, $f = \frac{1}{6}$, also nach (20) und (21) $g = \frac{5}{6}$, so wird für $T = 273$

$$\eta_{\text{Bi}} \sim \frac{28,4}{6^4} \cdot \left(\frac{6}{5}\right)^2 = 0,026,$$

und da jetzt, für neutrale Atome, $q = 3$ statt vorher 2 zu setzen ist, nach (19)

$$\rho_{\text{Bi}} \sim 7,17 \cdot \frac{2}{3} \cdot 6^{1/2} \cdot 10^{-18} \text{ sec} = 52 \cdot 10^{-18} \text{ sec}$$

in durchaus hinreichender Übereinstimmung mit dem beobachteten Werte.

Entsprechendes wie für Bi gilt für die anderen Fälle, in denen nach Tab. 1 ρ zu klein und η zu groß ist.

Es ist noch zu zeigen, daß die Zahl z der durch die Atomwärme freigewordenen Elektronen im allgemeinen klein gegen die Gesamtzahl n_f der freien Elektronen bleibt, und somit der Teiler n_f^2 im Ausdrucke (16) (Abschnitt III, 2) für ρ annähernd unabhängig von T ist.

Nach (12) (Abschnitt III, 2), (9) (Abschnitt II, 3) und (23) ist:

$$z \sim \frac{4}{\pi} \frac{E'}{\varepsilon^2 \cdot V^{1/2}},$$

also mit

$$E' = \frac{3kT}{q} \quad \text{und} \quad n_f \cdot V = f,$$

$$(25) \quad \frac{z}{n_f} \sim \frac{12}{\pi} \cdot \frac{kT}{\varepsilon^2} \cdot \frac{V^{1/2}}{q \cdot f} = 6,27 \cdot 10^5 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{V^{1/2}}{q \cdot f} \text{ (cmgsec)}$$

Da durchweg $V^{1/2} \sim 10^{-8}$ und $q \cdot f \sim 1$ ist, so ist die Behauptung hierdurch bewährt.

4. Der Widerstandssprung der Supraleiter

Bekanntlich fällt der Widerstand eines supraleitenden reinen Metalls bei fortdauernder Erniedrigung der Temperatur zunächst in normaler Weise ab, um dann bei Erreichung der „Sprungtemperatur“ ($< 10^0$) des Stoffes fast plötzlich innerhalb weniger hundertstel Grad praktisch völlig zu verschwinden. Nach der im Vorhergehenden gegebenen Darstellung müßte aber der Widerstand bei vom Nullpunkt aus steigender Temperatur einsetzen, sobald die Energie der gebundenen Leitungselektronen ihr Austrittspotential über-

schreitet, und vom Werte Null aus allmählich etwa wie die Atomenergie ansteigen. Es fehlt noch die Erklärung für den endlichen „Schwellwert“ des Widerstands.

Diese scheint mir gemäß den Grundvorstellungen der vorliegenden Arbeit in einer Wirkung des inneratomaren magnetischen Feldes auf die Austrittsgeschwindigkeit der freiwerdenden Leitungselektronen zu liegen.

In der relativistischen Schrödingergleichung

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \psi - \frac{4\pi i \varepsilon}{hc} (\mathfrak{A}, \text{grad } \psi) - \frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{h^2 c^2} \mathfrak{A}^2 \cdot \psi - \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} \\ \cdot [\mu^2 c^4 - \varepsilon^2 \varphi^2 - 2\varepsilon \varphi E - E^2] \cdot \psi = 0 \end{aligned} \right.$$

für ein Elektron, das auf der Energiestufe E in einem Felde mit dem magnetischen Vektorpotential \mathfrak{A} und dem elektrischen Potential φ gebunden ist, hat das Auftreten des zweiten Gliedes bekanntlich die als normaler Zeemaneffekt beobachtete Aufspaltung des Energiewertes E zur Folge. Der Einfluß des dritten Gliedes, das bei der Berechnung dieses Effekts vernachlässigt werden darf, kann, wie aus der Form der Gleichung unmittelbar hervorgeht, vollständig ersetzt werden durch eine Vermehrung der elektrostatischen Elektronenenergie $-\varepsilon \cdot \varphi$ auf einen Wert $-\varepsilon \cdot \varphi_{\text{eff}}$, der durch

$$-\varepsilon \cdot \varphi_{\text{eff}} \cdot (2E + \varepsilon \varphi_{\text{eff}}) + \varepsilon \varphi (2E + \varepsilon \varphi) = \varepsilon^2 \mathfrak{A}^2$$

oder

$$-\varepsilon (\varphi_{\text{eff}} - \varphi) = E + \varepsilon \varphi \pm \sqrt{(E + \varepsilon \varphi)^2 - \varepsilon^2 \mathfrak{A}^2}$$

bestimmt ist. Für Orte, an denen die Beträge von $\varepsilon \varphi$ und $\varepsilon \mathfrak{A}$ klein gegen E sind, kommt nur das negative Vorzeichen vor der Wurzel in Frage, und es ist annähernd:

$$(27) \quad -\varepsilon (\varphi_{\text{eff}} - \varphi) = \frac{\varepsilon^2 \mathfrak{A}^2}{2E} = \frac{\varepsilon^2 \cdot \mathfrak{A}^2}{2\mu c^2}$$

Als magnetisches Potential eines vom Atom ausgehenden Feldes nimmt \mathfrak{A} mit wachsender Entfernung vom Atomkern schnell ab. Stellt man nun das elektrische Potentialfeld vereinfacht so dar, daß $-\varepsilon \cdot \varphi$ vom Werte $-\infty$ im Atommittelpunkte sehr schnell auf die Höhe U des Austrittspotentials steigt und sich

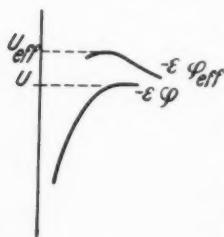


Fig. 2

dann auf dieser hält, so muß $-\varepsilon \varphi_{\text{eff}}$ am Rande des so gebildeten Potentialtrichters die durch (27) dargestellte Erhöhung über seinen Wert in der Umgebung zeigen (vgl. Fig. 2). Den hierdurch entstandenen Potentialabhang nach außen kommt jedes

freiwerdende Elektron herab und startet somit mit einer Mindestenergie, die etwa gleich dem mittleren Werte des Ausdrucks (27) an den in der Bahnebene gelegenen Austrittsstellen zu setzen ist.¹⁾ Um diese Startenergie muß sich die Elektronenenergie E über U erheben haben, um einen allgemeinen Elektronenaustritt auszulösen, der also erst für

$$(27a) \quad E - U = U_{\text{eff.}} - U = \frac{\varepsilon^2 \bar{\mathfrak{A}}^2}{2\mu c^2} \cdot 2$$

einsetzt, aber sogleich mit endlicher Stärke und demgemäß verbunden mit einem endlichen Mindestwiderstande ϱ_s . Dieser werde für Supraleiter als der Schwellwert des spezifischen Widerstands angesprochen. Durch Einsetzen von (27a) in (4) (Abschnitt II, 1) und weiter in (3) (Abschnitt I, 3) ergibt sich:

$$\varrho_s = A \cdot \frac{\mu}{\varepsilon^2} \cdot \frac{n-z}{n_f^2} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon^2 \cdot \bar{\mathfrak{A}}^2}{2\mu c^2}}.$$

zur Abschätzung von ϱ_s setzen wir den Ausdruck (5) von A Abschn. II, 1) ein und schreiben ferner:

$$\sqrt{\bar{\mathfrak{A}}^2} = \frac{ek}{4\pi\mu c} \cdot \frac{1}{r^2},$$

d. h. gleich dem Potential eines Bohrschen Magnetons im Abstand r senkrecht zu seiner Achse. Dann erhalten wir, da $z \ll n$ ist:

$$(28a) \quad \varrho_s \sim \frac{h}{\pi\mu c^2} \cdot \frac{V^{-1/2}}{4r^2} \cdot \frac{n}{n_f^2}$$

und in dem einfachen Falle

$$n_f = n = \frac{1}{V}.$$

$$(28b) \quad \varrho_s \sim \frac{h}{\pi\mu c^2} \cdot \frac{V^{1/2}}{4r^2} = 2,57 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{V^{1/2}}{4r^2} \text{ sec.}$$

Hier ist rechts $2r \sim V^{1/2}$ gemäß der Bedeutung von r zu schätzen.

1) Die wellenmechanisch bekanntlich möglichen Überschreitungen einer Potentialschranke mit geringerer Energie, die nach Gamow und anderen beim radioaktiven Atomzerfall eintreten, sind höchstwahrscheinlich nicht häufig genug, um einen merklichen Leitungswiderstand zu erzeugen. Jedenfalls befindet man sich bei mehreren hundert Elektronenbefreiungen pro Atom und Sekunde noch im Zustande höchster Supraleitfähigkeit. (Vgl. Verf., Ann. d. Phys. 80. S. 125 ff. 1926.) Im übrigen wäre der Grad der Supraleitfähigkeit nach denselben Methoden zu berechnen wie die Stärke radioaktiver β -Strahlung.

2) Klassisch betrachtet ist dies einfach die kinetische Energie der Präzessionsbewegung.

Tabelle 2

	Hg	In	Tl		Th	Sn	Pb	Ta		Au
			1916 VIII.	1916 IX.				1.	2.	
$\varrho_s \cdot 10^3$	—	3,24	1,51	0,69	15,7	0,76	0,75	2,75	5,08	0,29
$\frac{\varrho_{273}}{\varrho_s} \cdot 10^{21}$	42,1	30,1	29,4	13,5	226	11,0	17	44,8	82,8	0,47
$\frac{V^{1/2}}{2r}$	4,0	3,4	3,4	2,3	9,4	2,1	2,6	4,2	5,2	0,43

In Tab. 2 sind die Werte von $V^{1/2}:2r$ angegeben, die sich aus der Gleichsetzung des in (28b) rechts stehenden Ausdruckes mit ϱ_s ergeben. Die Werte von ϱ_s folgen aus den von W. Tuyn¹⁾ an Tl und im übrigen von W. Meißner²⁾ gemessenen Verhältnissen des Schwellwertes des Widerstands zum Widerstande bei 0° C. Bei dem nicht supraleitenden Golde bezeichnet ϱ_s den Restwiderstand bei der tiefsten erreichten Temperatur.

Wie erwartet, fällt r tatsächlich außer vielleicht bei Th durchweg in die Größenordnung des Atomhalbmessers. Auch der von Meißner³⁾ gemessene Restwiderstand sehr reinen Goldes, der zugleich den kleinsten überhaupt beobachteten Restwiderstand darstellt, läßt sich ungezwungen auf dieselbe Weise wie die ϱ_s der Supraleiter deuten. Dagegen wäre eine asymptotische Annäherung eines metallischen Widerstandes an den Wert Null mit $T \rightarrow 0$ schwer verständlich.

An Legierungen, verunreinigten Metallen und einer Reihe von Nitriden und Carbiden ist in neuerer Zeit Supraleitfähigkeit mit zum Teil vielfach höheren Werten von ϱ_s und ϱ_s/ϱ_{273} festgestellt worden als bei reinen Metallen.⁴⁾ Die Erklärung hierfür dürfte nur zum Teil nach Gl. (28a) in verhältnismäßig geringen Dichten der freien Elektronen ($n_e \cdot V < 1$) zu finden sein. Zum anderen Teil liegt sie vermutlich in einer Beschleunigung des Elektronenaustausches, die in einem verschiedenen Grundstoffe enthaltenden Leiter immer eintreten muß, wenn die von den Atomen einer Art freigegebenen Elektronen eine Anziehung durch Nachbaratome anderer Art

1) W. Tuyn, Weerstandsmetingen in vloeibaar Helium. Diss. Leiden 1924.

2) W. Meißner, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 761—797 u. 892—936. 1931.

3) W. Meißner, Ztschr. f. Phys. 38. S. 650. 1926.

4) Vgl. den Bericht von W. Meißner in „Metallwirtschaft“ X, S. 289—295 u. 310—313. 1931.

erfahren, d. h. wenn auch ohne das innere Magnetfeld ein Abfall des Elektronenpotentials von der Atomgrenze nach außen hin besteht.

Über die Frage, ob auch theoretisch ein so schneller Übergang von gewöhnlicher Leitfähigkeit zu Supraleitfähigkeit zu erwarten ist, wie er bei reinen Metallen beobachtet worden ist, kann nur folgendes vorläufig gesagt werden:

Dauernde örtliche Ungleichheiten des spezifischen Widerstandes müssen sich in einem stromdurchflossenen Leiter selbsttätig verringern oder ganz ausgleichen dadurch, daß der Strom die Stellen geringsten Widerstandes bevorzugt und durch stärkere Erwärmung ihren Widerstand dem der Umgebung angleicht. Er wirkt so auf sprunghaftes Eintreten der Supraleitfähigkeit hin. Diese hat statt, sobald die am Elektronenaustausch nicht mehr beteiligten Atome, für die also $E < U_{\text{eff}}$ ist, einen zusammenhängenden Faden durch den ganzen Leiter hin bilden, der dick genug ist, um trotz der Gegenwirkung des vom Strom erzeugten Magnetfeldes¹⁾ diesen völlig aufzunehmen.

Nun könnten noch die zufälligen zeitlichen Schwankungen von E und von U_{eff} ein allmähliches Übergehen zur Supraleitfähigkeit verursachen.

$E = \frac{W}{q}$ schwankt nur mit der Wärmeenergie W des Atoms. Diese setzt sich für jedes Atom aus seinen Anteilen an den Energien sämtlicher Debyeoszillatoren des Körpers zusammen. Die Schwankungen der Oszillatorenergien sind zwar bei tiefen Temperaturen verhältnismäßig groß, aber sie sind unabhängig voneinander und müssen deshalb bei der großen Zahl der Oszillatoren in der Atomenergie einander so gut wie vollständig aufheben.

Das Austrittspotential U_{eff} ist als Mittelwert aufzufassen, der etwa über die Zeit zu erstrecken ist, die ein Elektron zur Befreiung braucht. Ob damit die schnellen Potentialschwankungen, die hauptsächlich von den unregelmäßigen Bewegungen der freien Elektronen herrühren, hinreichend ausgeglichen sind, läßt sich noch nicht sagen.

Andererseits ist der Übergang zur Supraleitfähigkeit tatsächlich auch bei reinen Metallen nicht unstetig, sondern erstreckt sich in anscheinend immer wiederkehrender Form über

1) Vgl. F. B. Silsbee, *Proceed. National Acad. Amer.* **13**. S. 516. 1927; W. Tuyn, *Weerstandsmetingen in vloeibaar Helium*. Diss. Leiden 1924. Weitere Literatur in dem oben angeführten Bericht von W. Meißner in „Metallwirtschaft“.

einen Bereich, in dem sich die absolute Temperatur um mindestens $\frac{1}{2}$ Proz., also die Atomenergie um mindestens 2 Proz. ändert.¹⁾

IV. Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf das Auftreten und die Größe des Widerstandes

1. Die Erniedrigung der Sprungtemperatur

Bei allen Supraleitern wird der Eintritt der Supraleitfähigkeit durch ein äußeres Magnetfeld nach tieferen Temperaturen hin verschoben. Diese Erscheinung ist nach dem oben (Abschn. III) Ausgeführten ohne weiteres verständlich als Folge der Zeemanaufspaltung²⁾ der Energiestufen der gebundenen Leitungselektronen. Erhöht sich die oberste Energiestufe dieser bei einem unter die Sprungtemperatur abgekühlten Supraleiter im Magnetfelde H um das l -fache der normalen Aufspaltung oder

$$(29) \quad \Delta E = l \cdot \frac{\epsilon \hbar}{4 \pi \mu c} H,$$

so muß der elektrische Widerstand einsetzen, sobald diese Erhöhung von E ebenso groß ist wie die, welche durch ein Anwachsen der Temperatur T des Leiters auf die Sprungtemperatur T_s bewirkt wird. Nach Gl. (10) (Abschn. III, 1) und nach Debyes Theorie der Atomwärme wird also:

$$(30) \quad \Delta E = \frac{\Delta W}{q} = \frac{3 \pi^4}{5} \cdot \frac{k}{\Theta^3} (T_s^4 - T^4) \cdot \frac{1}{q}$$

(Θ = charakteristische Temperatur des Stoffs).

Aus (29) und (30) folgt die Beziehung zwischen dem Magnetfelde H und der von ihm bewirkten Herabsetzung der Sprungtemperatur:

$$(31) \quad l \cdot q = \frac{3 \pi^4}{5} \cdot \frac{k \cdot 4 \pi \mu c}{\epsilon \hbar} \cdot \frac{T_s^4 - T^4}{\Theta^3 \cdot H} = 0,868 \cdot 10^6 \cdot \frac{T_s^4 - T^4}{\Theta^3 \cdot H}$$

(cmgsec).

Sie läßt sich nur daraufhin prüfen, ob sich aus ihr annehmbare Werte der sonst schwerlich bestimmbaren Aufspaltungszahl l ergeben.

1) Vgl. z. B. W. Meißner u. B. Voigt, *Ann. d. Phys.* [5] **7**. S. 790, 794, 898, 900, 904. 1931.

2) Darüber, daß eine solche auch bei festen Körpern beobachtet wird, sofern nur scharfe Spektrallinien vorhanden sind; vgl. z. B. Handb. d. exp. Phys. XXII, S. 181 ff.

Tabelle 3

	In $T_s = 3,41^\circ, \Theta = 116^\circ$ $q = 2$ oder 1		Sn $T_s = 3,74^\circ, \Theta = 145^\circ$ $q = 1$		Pb $T_s = 7,2^\circ, \Theta = 88^\circ$ $q = 1$	
T	2,82	2,31	3,41 _s	1,52	4,30	3,73
H	74	130	42	235	520	601
$q \cdot l$	0,54	0,46	0,40	0,23	5,76	5,29

In Tab. 3 sind Messungsergebnisse von W. Tuyn¹⁾ an In, Pb und Sn mit den aus ihnen nach (31) folgenden Werten von $q \cdot l$ zusammengestellt. Da q nach Tab. 1 (S. 577) bei Blei und Zinn gleich 1 und bei Indium gleich 2 (und für tiefe T nach Abschn. III, 1 vielleicht auch gleich 1) ist, so ist l gleich $q \cdot l$ bzw. halb so groß. Die Werte von l liegen somit durchweg in der richtigen Größenordnung.²⁾ Ihre Abnahme mit wachsendem H bei allen drei Metallen ist wahrscheinlich durch ein Versagen des Debyeschen T^4 -Gesetzes bei Heliumtemperaturen vorgetäuscht.³⁾

3. Die Widerstandsänderung durch starke Magnetfelder

Bei gewöhnlicher Leitfähigkeit, wenn die Energie E der gebundenen Leitungselektronen oberhalb der zum Austausch nötigen Höhe U_{eff} liegt, muß die Aufspaltung von E durch ein wachsendes äußeres Magnetfeld den Elektronenaustausch von den steigenden Energiestufen aus nach (4) (Abschn. II, 1) vermehren und den von den fallenden Energiestufen verringern. Es tritt so zunächst eine gleichzeitige Erhöhung und Erniedrigung des Widerstandes auf, deren Ergebnis außer von der

1) W. Tuyn, a. a. O., S. 92, 93. Die wiedergegebenen Wertepaare von H und T entsprechen den Punkten auf halber Höhe der Übergangskurven des Widerstandes von gewöhnlicher Leitfähigkeit zur Supraleitfähigkeit. Die hier nicht mitgeteilten Beobachtungen von W. Tuyn ergeben für $q \cdot l$ nichts wesentlich anderes.

2) Die beobachteten Aufspaltungen der Absorptionslinien von Xenotim liegen nach Handb. d. exp. Phys. XXII, S. 187, Tab. 1 zwischen einem bis zwei Zehnteln der normalen und dem 8,53fachen von ihr.

3) Tatsächlich wird, wie hiernach zu erwarten, der aus der spez. Wärme nach Debye berechnete Wert von Θ mit sinkender Temperatur bei Pb kleiner nach Messungen von W. H. Keesom u. J. N. van den Ende, Komm. Leiden Nr. 203 d, 1930 oder Proc. Amst. **33**, S. 243–254, 1930. Nr. 3. Ähnliches Verhalten zeigt Hg nach K. Onnes u. G. Holst, Comm. Leiden 142 c. Abweichungen vom T^3 -Gesetz der spezifischen Wärme sind noch mehrfach gefunden. Vgl. z. B. A. Eucken u. H. Werth, Ztschr. f. anorg. Chem. **188**, S. 152–172, 1930; K. Clusius u. P. Harteck, Ztschr. f. phys. Chem. **134**, S. 243, 1928; Fritz Lange u. Franz Simon, Ztschr. f. phys. Chem. **134**, S. 375, 1928.

Art der Aufspaltung, noch von der relativen Häufigkeit und Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen auf jeder einzelnen Energiestufe abhängt. Sobald aber eine fallende Energiestufe den kritischen Wert $U_{\text{eff.}}$ von E erreicht, wird ihr Beitrag zum Elektronenaustausch gleich Null und vermindert sich von da ab nicht weiter.

Nehmen wir, um die zu erwartende Erscheinung erst einmal ungefähr zu überblicken, eine einfache und symmetrische Aufspaltung

$$E \rightarrow E \pm \Delta E$$

mit

$$(29) \quad \Delta E = l \cdot \frac{e h}{4 \pi \mu c} \cdot H$$

wie im vorhergehenden Abschnitte an, so haben wir gleichzeitige Widerstandsvermehrung und Verminderung bis zur „kritischen“ Feldstärke, H_k , bei der $E - \Delta E$ den Wert $U_{\text{eff.}}$ durchschreitet. Es ist somit

$$E - U_{\text{eff.}} = l \frac{e h}{4 \pi \mu c} \cdot H_k.$$

Dann setzt ein Anstieg des Widerstandes ein, bewirkt durch die weitere Erhöhung der oberen Energiestufe, die jetzt allein Elektronen austauscht.

Aus der letzten Gleichung kann man wenigstens die Größenordnung von $l \cdot H_k$ bestimmen, indem man die gesamte Widerstandsänderung im Bereiche $H < H_k$ und die mit ihr nach (Abschn. II, 3) verbundene Änderung von U , sowie für nicht allzu niedrige Temperaturen den Unterschied zwischen $U_{\text{eff.}}$ und U vernachlässigt und $E - U$ mittelst der für $H = 0$ aufgestellten Gl. (17a) (Abschn. III, 2) ausdrückt. Es folgt:

$$(32) \quad l \cdot H_k \sim \frac{4 \pi \mu c}{e h} \cdot E' \cdot \frac{\eta}{4}.$$

Wenn die Feldstärke H den Wert H_k überschritten hat, kommen wie im feldfreien Zustande alle Austauschelektronen von derselben Energiestufe, die aber jetzt von E auf $E + \Delta E$ erhöht ist. Außerdem ist nur die Zahl der besetzten Austauschstellen der Raumeinheit möglicherweise verändert. Sie sei jetzt v , statt früher $n - z$. Mit diesen Änderungen folgt für die Zahl z der freigewordenen Elektronen der Raumeinheit aus Gl. (4) und (6) (Abschn. II, 1 u. 2):

$$B \cdot z = v \cdot A \sqrt{E + \Delta E - U}$$

und nach (8) und (11) (Abschn. I, 3 und III, 2):

$$B \cdot z = v \cdot A \cdot \sqrt{E' + \Delta E - C \cdot z},$$

oder

$$z = \frac{2(E' + \Delta E)}{C} \cdot \frac{\sqrt{1 + \eta'} - 1}{\eta'},$$

mit

$$(33) \quad \eta' = \frac{4B^2}{A^2 \cdot C^2} \cdot \frac{E' + \Delta E}{v^2},$$

einer Zahl von jedenfalls derselben Größenordnung wie η [Abschn. III, 2, Gl. (13)]. Der spezifische Widerstand ist nach (3) (Abschn. I, 3) und (6) (Abschn. II, 2)

$$\varrho = \frac{\mu}{s^2} \cdot \frac{B}{n_f^2} \cdot z.$$

Bei wachsendem H nimmt n_f um ebensoviel zu wie z , also wegen $z \ll n_f$ [Abschn. III, 3, Gl. (25)] verhältnismäßig vielmals weniger als z oder ϱ . Ebenso ändert sich die Zahl v der besetzten Austauschstellen, die um den Zuwachs von z abnimmt, aber groß gegen z ist, verhältnismäßig viel weniger als die zu z annähernd proportionale Größe $E' + \Delta E$.

Demnach folgt durch einfache Rechnung mittels (33) angenähert:

$$\frac{d\varrho}{dH} = \frac{\mu}{s^2} \cdot \frac{B}{n_f^2} \cdot \frac{dz}{dH} = \frac{\mu}{s^2} \cdot \frac{B}{n_f^2} \cdot \frac{1}{C \cdot \sqrt{1 + \eta'}} \cdot \frac{d\Delta E}{dH}$$

oder nach (29):

$$(34) \quad \frac{d\varrho}{dH} = l \cdot \frac{h}{4\pi c \cdot e} \cdot \frac{B}{C \cdot n_f^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \eta'}}$$

für $H > H_k$.

Der Anstieg des Widerstands im Bereiche $H > H_k$ erfolgt also zunächst nahezu gleichförmig und wird erst merklich verlangsamt, wenn η' durch das Anwachsen von ΔE nach (33) um einen gegen 1 ins Gewicht fallenden Betrag zugenommen hat. Das tritt, wenn anfänglich $\eta' \sim 1$ war, erst mit $\Delta E \sim E'$ und für kleinere Anfangswerte von η' entsprechend später ein. Die dazu nötigen Felder betragen in der Regel ein vielfaches von H_k , denn für $H = H_k$ ist nach (29) und (32) erst

$$\Delta E \sim E' \cdot \frac{\eta}{4}.$$

So ergibt sich zusammen mit dem oben angenommenen Gleichbleiben von ϱ im Bereiche $H < H_k$ für $\varrho(H)$ ein Kurvenzug der in Fig. 3 gezeichneten Gestalt. Er unterscheidet sich der Art nach von den Kurven, durch die Kapitza¹⁾ seine Beobachtungen von Widerstandsänderungen in starken Magnet-

1) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London **123** (A), S. 292—341. 1929.

feldern (senkrecht zur Stromrichtung) darstellt, allgemein nur durch das Fehlen eines Anstiegs bei kleinen Feldern, und den Knick bei H_k , und von den meisten dieser Kurven noch durch die Verringerung des Anstiegs bei großen Feldern.

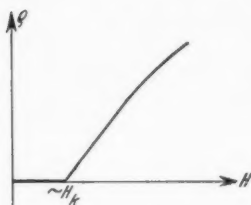


Fig. 3

sächlich dürfte ein verwickelter Zeemaneffekt auftreten und, sofern er symmetrisch ist, Widerstandsänderungen ergeben, die durch Mittelung über die Ordinaten verschiedener Kurven der in Fig. 3 gezeichneten Form mit verschiedenen Werten von H_k und verschiedenen Anstiegsgeschwindigkeiten zu errechnen wären. Der scharfe Knick verschwindet dabei jedenfalls, und man darf in dem durch (32) abgeschätzten Betrage von $l \cdot H_k$ jetzt H_k mit Kapitza als den Wert von H auffassen, bei dem die (scheinbare) Asymptote an den ansteigenden Teil der $\rho(H)$ -Kurve die H -Achse schneidet, wobei dann l eine nicht näher bestimmte *mittlere* Aufspaltungszahl bedeutet. Auch in (34) ist unter l jetzt ein, wieder anders zu bildender, Mittelwert zu verstehen.

Der wagerechte Verlauf des ersten Teils der $\rho(H)$ -Kurve schließlich stellt, wie schon erwähnt, eine vorläufige und nur zur groben Abschätzung von H_k gebrauchte Annahme dar.¹⁾

1) Als „Richtungseffekt“ hier nicht behandelt, aber gerade für den anfänglichen Verlauf der $\rho(H)$ -Kurve höchstwahrscheinlich wesentlich ist der Einfluß, den die Richtungsquantelung der gebundenen Austausch-elektronen im Magnetfelde auf den Widerstand haben muß, sofern, wie anzunehmen, die Geschwindigkeiten der freiwerdenden und der in die Bahnen wieder einspringenden Elektronen durchweg oder vorzugsweise in die Bahnebenen fallen. Ein zur Stromrichtung senkrechtes Feld würde unter dieser Annahme den Widerstand im allgemeinen erhöhen, ein dem Strome paralleles ihn vermindern. Doch dürfte schon bei Feldern, die unterhalb der von Kapitza angegebenen Werte von H_k ($\sim 10^5$ Gauss) liegen, annähernd Sättigung erreicht sein und bei weiter wachsendem H sowohl ρ wie $d\rho/dH$ in einem festen und von l nicht sehr verschiedenem Verhältnisse zu den Werten stehen bleiben, die sie ohne den Richtungseffekt hätten.

Zur Vergleichung mit den Beobachtungen werde der Widerstandsanstieg bei großen Feldern noch durch den Widerstand bei $H = 0$ geteilt. Aus (34) und (14) (Abschn. III, 2) folgt:

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta &= \left(\frac{1}{\varrho} \right)_{H=0} \cdot \left(\frac{d\varrho}{dH} \right)_{H=H_k} \\ &= l \cdot \frac{h s}{4 \pi \mu c} \cdot \frac{1}{E'} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\eta'}} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{\eta}{4} + \frac{\eta^2}{8} \mp \dots \right)} \end{aligned} \right.$$

und annähernd, solange η' merklich kleiner als 1 ist:

$$(35a) \quad \beta = l \cdot \frac{h s}{4 \pi \mu c} \cdot \frac{1}{E'}.$$

Setzen wir β der von Kapitza ebenso bezeichneten Größe gleich, was näherungsweise jedenfalls erlaubt ist, so können wir aus (35a) die (mittlere) Aufspaltungszahl l berechnen:

$$(35b) \quad l = \beta \cdot \frac{4 \pi \mu c}{h \cdot s} \cdot E'.$$

Unabhängig hiervon liefert (32) die Größenordnung:

$$(32a) \quad l \sim \frac{1}{H_k} \cdot \frac{4 \pi \mu c}{s h} \cdot E' \cdot \frac{\eta}{4}.$$

Bei Zimmertemperatur, wenn der Widerstand schon groß gegen den Restwiderstand ist, kann nach (15), (16) und (16a) (Abschn. III, 2)

$$E' = \frac{W}{q} = \frac{3 k T}{q}$$

eingesetzt werden, und nach (14), (13) und (15) (Abschn. III, 2) ist demgemäß bei tiefen Temperaturen:

$$(36) \quad E' = \frac{\varrho}{\varrho_{291}} \cdot E'_{291} = \frac{\varrho}{\varrho_{291}} \cdot \frac{3 k \cdot 291}{q}$$

sowie

$$(37) \quad E' \cdot \frac{\eta}{4} = \left(\frac{\varrho}{\varrho_{291}} \right)^2 \cdot \frac{3 k \cdot 291}{q} \cdot \frac{\eta_{291}}{4} \quad \text{mit} \quad \eta_{291} = \eta_{273} \cdot \frac{291}{273}.$$

Die Werte von H_k und ϱ/ϱ_{291} sollen den Messungen Kapitza's¹⁾ entnommen werden, q und η_{273} , soweit es < 1 ist²⁾, der Tab. 1, S. 577.

1) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London **123** (A), S. 292–341. 1929. Das Verhältnis ϱ/ϱ_{291} der spezifischen Widerstände ist natürlich genau genug gleich dem von Kapitza angegebenen Verhältnis der Ohmschen Widerstände.

2) In Tab. IV. Für die Metalle, bei denen in Tab. I $\eta > 1$ ist, also die Voraussetzung ($f = g = 1$) seiner Berechnung wahrscheinlich nicht zutrifft, ist der Ausdruck (32a) nicht berechnet worden.

Tabelle 4¹⁾

Metall	q	Temp. von flüss. N_2		bzw. flüss. Luft		q/q_{291}	Temp. von fest. CO_2 und Äther		Zimmertemperatur (291°)	
		$\beta \cdot 10^6$	$H_k \cdot 10^{-3}$	$l =$ nach (35b), (36)	$l \sim$ nach (32a), (37)		$\beta \cdot 10^6$	$H_k \cdot 10^{-3}$	$l =$	$l \sim$
Li	2	0,137	0,7	100	0,62	0,1	—	—	—	—
Cu	10	0,157	1,91	89	0,39	0,01	—	—	—	—
Ag	10	0,181	1,47	45	0,35	0,016	—	—	—	—
Au	10	0,216	1,16	60	0,33	0,017	—	—	—	—
Be	1	0,33	10,3	85	44	—	—	—	—	—
Mg	1	0,17	12,3	75	27	0,045	—	—	—	—
Zn	1	0,19	4,02	68	9,9	0,21	1,54	105	13,6	0,55
Cd	1	0,22	3,47	35	9,9	0,58	0,56	100	5,0	1,8
Hg	1	0,25	0,5	300	1,6	—	0,73	37	6,5	5,3
Al	2	0,14	2,7	65	2,5	0,024	0,4	—	—	—
Ga	2	0,21	2,9	5	4,0	—	0,6	8	1,5	—
In	2	0,22	0,85	170	1,2	0,1	—	—	—	—
Tl	2	0,23	0,73	98	1,1	0,84	—	—	—	—
Su	1	0,22	1,0	75	2,9	0,8	—	—	—	—
Pb	1	0,25	0,5	300	1,6	0,4	—	—	—	—
Zr	1	0,23	0,2	50	0,06	—	—	—	—	—
Th	1	0,266	0,78	120	2,7	—	—	—	—	—
As	2	0,16	133	94	138	—	—	—	—	—
Sb	2	0,30	179	85	349	—	—	—	—	—
Bi	2	0,346	4500	20	10 120	—	12,7	85	45	—
Cr	5	0,083	17	44	3,7	0,01	32,8	60	143	—
Mo	5	0,136	4,15	90	1,5	0,45	680	30	2960	—
W	1	0,195	4,10	78	10,4	0,15	—	—	—	—
Pd	9	0,17	0,43	75	0,11	—	0,50	130	0,79	0,62
Pt	1	0,185	0,43	140	1,03	0,28	—	—	—	—

1) Von den bei Kapitza a. O. aufgeführten Metallen sind Na, Ta, V fortgelassen, weil die für sie angegebenen Daten nicht zur Bestimmung von l ausreichen, und G. Ge, Te, weil ihre q/q_{291} -Werte nie aus dem Rahmen der Theorie stellen.

Auf diese Weise sind die in Tab. 4 neben den Werten Kapitzas für ϱ/ϱ_{291} , β und H_k stehenden Werte von l nach (35b) und (36) bzw. nach (32a) und (37) berechnet.

Die letztgenannten sind durchweg kleiner und vielfach, besonders bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, sogar klein gegen die aus (35b) und (36) folgenden Zahlen l . Das erklärt sich aber leicht dadurch, daß die beobachteten Werte von H_k gerade bei tiefen Temperaturen größer ausfallen müssen, als es unter den einfachen, der Abschätzung (32a) zugrunde gelegten Voraussetzungen der Fall wäre.

Denn erstens treten, besonders bei nicht sehr reinen Metallen infolge der Inhomogenität des Stoffs höchstwahrscheinlich statt des einen Wertes von $E - U$, der das Feld H_k in (32) bestimmte, eine Schar benachbarter Werte auf. Im Maße der Streuung von $E - U$ muß sich, wie aus der Ableitung von (32) hervorgeht, H_k vergrößern. Tatsächlich folgt aus den Messungen von W. Meißner und H. Scheffers¹⁾ an sehr reinem Golde bei $T = 78,5^\circ$ nur etwa $H_k = 7,5$ k Gauss, und hiermit würde die Übereinstimmung der beiden l -Werte schon ganz befriedigend sein: 0,33 und $\sim 0,13$. Ebenso wird sie durchweg besser und, außer bei Mg, gut genug in den Fällen, für die beide l -Werte auch bei höherer Temperatur als $78,5^\circ$ abs. bestimmt werden konnten. Das entspricht der Erwartung, da nach dem Gesagten größere Werte von H_k durch die Streuung von $E - U$ weniger verfälscht werden als kleinere. Die Mg-Probe, bei der allein, auch bei Zimmertemperatur, keine hinreichende Übereinstimmung erreicht wird, erweist sich durch die Größe ihres Restwiderstandes, die aus Vergleichung des angegebenen Wertes von ϱ/ϱ_{291} mit den Messungen von Meißner und Voigt²⁾ folgt, auch als besonders stark verunreinigt.

Zweitens läßt das in Anmerkung 1, S. 588 Gesagte erwarten, daß der beobachtete Wert von H_k stets mindestens soweit hinausgeschoben wird, bis die Einstellung der Bahnen der gebundenen Austauschelektronen im äußeren Felde H praktisch vollendet ist, und das dürfte erst eintreten, wenn H groß gegen die intramolekularen Felder geworden ist.

Die nach (35b) und (36) bestimmten genaueren Werte der

1) W. Meißner u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. 30. S. 829. 1929; 31. S. 575. 1930.

2) Vgl. im folgenden Anmerkung 3, S. 592.

(mittleren) Aufspaltungszahl l sind bei der Mehrzahl der Metalle wohl annehmbar.¹⁾

Auffallend klein ist l nur bei Zn (0,06) und Pd (0,1), aber kaum entschieden zu klein. Dagegen ist l bei Bi, Sb, As, BeJ und Mg (bei T des flüss. N_2) größer und zum Teil (Bi, Sb) vielfach größer, als mit seiner Bedeutung als Aufspaltungszahl vereinbar erscheint. Bei W, Zn, Cd ist die Grenze des Zulässigen wohl noch nicht überschritten.²⁾

Zur Erklärung der auffallend großen Widerstandserhöhung bei Bi, Sb und As, aus der die besonders großen l -Werte folgen, kann vielleicht die Bemerkung dienen, daß diese drei Metalle zu denen gehören, bei denen die in Tab. 1 angegebenen Werte von ρ und η für $f = 1$ es wahrscheinlich machten (vgl. Abschn. III, 3), daß nur ein Bruchteil ($g < 1$) ihrer Atome den Elektronenaustausch besorgt, während der Rest ($f = 1 - g$) je ein Elektron dauernd freigegeben hat. Nimmt man nun an, daß auch bei diesen Atomen unter der Wirkung des magnetischen Feldes sich Energiestufen in die zum Elektronenaustausch nötige Höhe schieben, während gleichzeitig andere Energiestufen tief genug sinken, um freie Elektronen dauernd festzuhalten, so erscheint eine Widerstandsvermehrung auf das Vielfache des Ausgangswertes, wie sie bei Bi in großen Feldern beobachtet ist, als Folge gleichzeitiger Vermehrung der Austauschstellen und Verminderung der Zahl der freien Elektronen immerhin denkbar.

Ähnlich könnte wohl bei Mg und dem anscheinend noch stärker verunreinigten Be³⁾ Kapitza bei einem Teil der Atome E für $H = 0$ noch unterhalb des Austrittspotentials liegen und durch Überschreiten von U_{eff} bei wachsendem H einen besonderen Beitrag zur Widerstandsvermehrung liefern.⁴⁾

1) Daß die Mittelwerte von l bei Sn und In in Tab. 4 größer sind als die Extremwerte nach Tab. 3, S. 585, statt umgekehrt, ist wohl auf die bereits in Anm. 3, S. 585 erwähnte Abnahme der Debyeschen Θ -Werte mit sinkender Temperatur zurückzuführen.

2) Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach (35) und (35b) in l noch ein Faktor steckt, gleich dem Verhältnis, in dem nach Anm. 1, S. 588 der Widerstand durch Einstellung der Bahnen der gebundenen Austauschelektronen im Felde H vergrößert wird.

3) Die Vergleichung der ρ/ρ_{293} -Werte mit den von W. Meißner und B. Voigt, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 783 und 784, 1930 angegebenen Zahlen läßt auf einen Restwiderstand von mindestens 30 Proz. des Widerstandes bei 273° für Be und etwa 5 Proz. für Mg schließen.

4) Da dieser Beitrag im allgemeinen um so größer bei gegebenem H sein dürfte, je näher E und U_{eff} zusammenliegen, d. h. je kleiner T ist, so rührt von ihm vielleicht das Anwachsen von l mit abnehmender Temperatur her, das Tab. 4 zeigt, soweit Messungen bei verschiedenen Temperaturen vorliegen.

Indessen bedürfen diese Andeutungen noch sehr einer näheren Untersuchung, die hier nicht in Angriff genommen werden soll.

V. Widerstandsänderung durch Druck

Um die bei $T = 273^\circ$ und höheren Temperaturen ausgeführten Messungen der Widerstandsänderungen von Metallen unter erhöhtem hydrostatischem Druck p in erster Näherung darzustellen, gehen wir von der Widerstandsformel (16) (Abschn. III, 2) aus und vernachlässigen in ihr $\eta/4$ gegen 1 und den Restwiderstand ϱ_0 gegen den beobachteten Widerstand. Dieser ist dann:

$$(16') \quad \varrho = \frac{\mu}{e^2} \cdot \frac{B}{C \cdot n_f^2} \cdot \frac{W}{q}.$$

Wenn wir jetzt auch $\partial \varrho_0 / \partial p$ gegen $\partial \varrho / \partial p$ vernachlässigen, d. h. die durch Druck verursachte Störung des Gleichgewichtes zwischen Atomen und freien Elektronen bei $T = 0$ als verhältnismäßig gering annehmen (vgl. Abschn. III, 2, S. 575), so können wir den Einfluß des Druckes auf ϱ lediglich nach (16') bestimmen.

Er ist somit in erster Linie in der thermodynamisch bestimmten Wirkung von p auf die Atomwärme W und in zweiter Linie in der durch die Zusammendrückung des Metalls verursachten Veränderung des in (16') vor W stehenden Faktors zu suchen. Die Zahl q werde als unabhängig von p vorausgesetzt.

Die Änderung von W bei einer Erhöhung des Druckes von 0 auf p bei gleichbleibender Temperatur ist:

$$\Delta W = \int_0^p \left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot dp$$

Und da bekanntlich

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \text{ und } T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

ist, so wird mit

$$(38) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ und } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$(39) \quad \Delta W = \int_0^p dp (\kappa \cdot p - \alpha \cdot T) \cdot V.$$

Weiter liefern (7) und (9) (Abschn. II, 2 und 3) mit (18) $f = n_f \cdot V$ (Abschn. III, 3) die schon benutzte Abschätzung:

$$(40) \quad \frac{B}{C \cdot n_f^2} \sim \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{h}{\mu \cdot a^2} \cdot \frac{V^{1/2}}{f^{1/2}}.$$

Vorausgesetzt, daß das Verhältnis der hier rechts und links stehenden Größen und außerdem die Zahl f unbeeinflusst von p bleiben, ist

$$(40a) \quad \Delta \left(\frac{B}{C \cdot n_f^2} \right) \cdot \left(\frac{C n_f^2}{B} \right)_0 = \Delta (V^{1/2}) \cdot (V^{-1/2})_0,$$

wo wie auch weiterhin der Index 0 die für $p = 0$ bestimmten Größen kennzeichnet.

Aus (40a) und (16') folgt:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = \frac{\Delta (W \cdot V^{1/2})}{W_0 \cdot V_0^{1/2}}$$

und die verhältnismäßige Änderung des Ohmschen Widerstandes R , auf den sich die Messungsergebnisse beziehen, für makroskopisch isotrope Stoffe wird:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta (\varrho \cdot V^{-1/2})}{\varrho_0 \cdot V_0^{-1/2}} = \frac{\Delta (W \cdot V^{1/2})}{W_0 \cdot V_0^{1/2}}.$$

Also ist:

$$(41) \quad \frac{1}{R_0} \cdot \frac{\Delta R}{p} = \frac{1}{W_0} \cdot \frac{\Delta W}{p} + \frac{W}{W_0} \cdot \frac{1}{V_0^{1/2}} \cdot \frac{\Delta (V^{1/2})}{p}.$$

Der Anfangswert ($p \rightarrow 0$) dieser Größe ist nach (38) und (39) mit $W_0 = 3kT$:

$$(42) \quad \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 = - \frac{T \cdot \alpha_0 \cdot V_0}{W_0} - \frac{\alpha_0}{3} = - \frac{1}{3} \left(\frac{\alpha_0 V_0}{k} + \alpha_0 \right).$$

Der Widerstand nimmt hiernach zunächst stets ab. Mit wachsendem Druck muß die Abnahme aber infolge des ersten in p quadratischen Gliedes im Ausdruck (39) für ΔW geringer werden und schließlich in eine Zunahme übergehen. Diese Krümmung der $W(p)$ -Kurve nach oben wird durch die Beobachtungen Bridgmans¹⁾ an 44 Metallen unter Drucken bis 12000 kg/cm² ausnahmslos bestätigt. Auch der anfängliche Widerstandsabfall ist in der Regel vorhanden. Nur bei den fünf Metallen Li, Ca, Sr, Sb und Bi wächst der Widerstand von vornherein mit p .

1) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 52. S. 571. 1917; 56. S. 61. 1921; 58. S. 151. 1923; Phys. Rev. 27. S. 68. 1926. Weitere Hinweise im Bericht des Verf.s: Phys. Ztschr. 28. S. 567. 1927 und bei E. Grüneisen, Handb. d. Phys. XIII, S. 29 ff.

Zur zahlenmäßigen Vergleichung der Theorie mit den Messungen werde außer dem Ausdruck (42) noch die Differenz

$$\frac{1}{R_0} \left\{ \frac{\Delta R}{p} - \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \right\}$$

für $p = 12000 \text{ kg/cm}^2$, die ein Maß für die Krümmung der $R(p)$ -Kurve bildet, annähernd berechnet.

Aus (39), (41) und (42) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_0} \left\{ \frac{\Delta R}{p} - \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \right\} &= \frac{1}{p \cdot W_0} \cdot \int_0^p dp \cdot p \cdot \alpha V \\ &+ \frac{T}{W_0} \left(\alpha_0 V_0 - \frac{1}{p} \int_0^p dp \cdot \alpha V \right) + \frac{\kappa_0}{3} + \frac{W}{W_0} \cdot \frac{\Delta(V^{1/2})}{p \cdot V_0^{1/2}}. \end{aligned}$$

Man überschlägt leicht, daß bei $p = 12000 \text{ kg/cm}^2$ und $T = 273^\circ$ für Metalle das erste Glied rechts durchweg groß gegen die Summe der folgenden ist, weil sich sowohl die beiden Teile des zweiten Gliedes wie das dritte und vierte gegenseitig nahezu aufheben, ohne einzeln größer zu sein als das erste. Man hat also annähernd:

$$(43) \quad \frac{1}{R_0} \left\{ \frac{\Delta R}{p} - \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \right\} = \frac{1}{3kT \cdot p} \int_0^p dp \cdot p \cdot \alpha V$$

oder:

$$(43a) \quad \frac{1}{R_0} \left\{ \frac{\Delta R}{p} - \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \right\} = \frac{1}{3kT} \left(\frac{1}{p} \int_0^p dp V - V(p) \right),$$

was bequemer als (43) auszurechnen ist, wenn V oder α schon merklich und in angebarter Weise von p abhängen. Andernfalls ist einfach:

$$(43b) \quad \frac{1}{R_0} \left\{ \frac{\Delta R}{p} - \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \right\} = \frac{\alpha V p}{6kT}.$$

Die Zusammenstellung der hiernach¹⁾ berechneten Werte und der durch (42) bestimmten Druckkoeffizienten des Widerstands mit den gemessenen Größen in Tab. 5 zeigt, daß noch keine

1) Nur bei den fünf Alkalimetallen konnte durch Ausmessen einer von P. W. Bridgman, Phys. Rev. 27. S. 78. 1926 mitgeteilten Zeichnung ihrer $V(p)$ -Kurven (42a) benutzt werden. Bei den übrigen Metallen, die schwerer zusammendrückbar sind, wurde einfach nach (42b) gerechnet, und zwar sinngemäß mit den mittleren Werten von α im Bereiche $p = 0$ bis $p = 11600 \text{ kg/cm}^2$, soweit diese in Internat. Crit. Tab. 3 S. 46 ff. zu finden sind. Bei Ga, wo κ_0 gleich 1,6 bis $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{kg}$ angegeben ist, wurde der kleinste Wert (1,6) eingesetzt.

Tabelle 5

Metall	$\frac{1}{R_0} \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \cdot 10^6 \text{ kg}^{-1} / \text{cm}^2$		$\frac{1}{R_0} \left[\left(\frac{\Delta R}{p} \right)_{12000} - \left(\frac{\partial R}{\partial p} \right)_0 \right] \cdot 10^6 \text{ kg}^{-1} / \text{cm}^2$	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
Cs	-104,3	-190	131	190
Rb	-76,9	-179	122	126
K	-56,4	-175	74	114
Na	-25,4	-66	22	32
Pb	-7,0	-14,4	3,3	2,3
Tl	-6,0	-13,2	3,4	1,7
In	-5,5	-12,3	3,7	2,0
Mg	-5,32	-4,8	3,5	0,3 bis 0,7
Al	-3,34	-4,3	1,1	0,3
Ag	-2,59	-3,6	0,80	0,25
Au	-1,92	-3,1	0,49	0,25
Ga ¹⁾	~ -3,2	-2,5	~ 1,6	0,03
Fe	-1,21	-2,4	0,34	0,15
Cu	-1,60	-2,0	0,42	0,18
Pd	-1,47	-2,0	0,39	0,09
Pt	-1,06	-2,0	0,26	0,10
Ni	-1,23	-1,9	0,28	0,05
Rh	-0,97	-1,7	0,23	—
Ta	-0,92	-1,5	0,46	0,06
Ir	-0,74	-1,4	0,18	—
W	-0,53	-1,4	0,22	0,08
Mo	-0,70	-1,3	0,26	0,04
Co	-1,13	-0,9	0,29	0,07

befriedigende Übereinstimmung besteht. Der berechnete Anfangsabfall des Widerstands ist fast durchweg zu klein und die Krümmung der $R(p)$ -Kurve nach oben meist zu groß. Dazu kommen die genannten Ausnahmefälle einer Widerstandserhöhung durch Druck. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß der erreichte Grad der Übereinstimmung, besonders in der Reihenfolge der Größen $\left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \right)$, nicht zufällig sein kann. Offensichtlich ist durch die mitgeteilten Formeln der Hauptteil der Widerstandsänderung durch Druck dargestellt. Die Erklärung des Restes muß nach der für (42) und (43) gegebenen Ableitung in dem vernachlässigten Einfluß von p auf den Restwiderstand ϱ_0 , auf das Verhältnis der in (40) rechts und links

1) Die Kompressibilität von Ga ist nach Int. Crit. Tab. 3, S. 46ff., nur ungefähr bekannt.

stehenden Größen und auf die Zahl f der je Atom freien Elektronen gesucht werden.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist es wieder, daß der Druckkoeffizient des Widerstands (42) offenbar nur wenig von der Temperatur abhängt.¹⁾

Schluß: Ausblick. Der Wärmewiderstand

Die im Vorangehenden entwickelten Vorstellungen müssen natürlich noch durch die Anwendung auf weitere Erscheinungsgebiete geprüft und gegebenenfalls verbessert werden.

So muß die in Abschnitt II, 3 eingeführte Erhöhung des Elektronenpotentials mit der Temperatur noch an den thermoelektrischen Erscheinungen bewährt werden.

Die Unterschiede des Elektronenpotentials bzw. des mit ihm zusammenhängenden Austrittspotentials von Metall zu Metall wieder dürften in enger Verbindung stehen einerseits mit den Volta'schen Berührungsspannungen und andererseits mit den Zusatzwiderständen bei Legierung der Metalle miteinander, die vermutlich auf Beschleunigung des Elektronenaustritts aus Atomen einer Art durch benachbarte Atome anderer Art zurückzuführen ist.

Schließlich muß, wie mir scheint, besonders die bisherige Auffassung der von den freien Elektronen bewirkten Wärmeleitung eine durchgreifende Umwandlung erfahren, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen ernsthaft in Rechnung stellt.

Setzt man, wie üblich, bei den gut leitenden Metallen (Au, Ag...) die Zahl der freien Elektronen gleich der Atomzahl, so sind geradlinige freie Weglängen von im Mittel mehreren hundert Atomabständen, wie sie z. B. von Sommerfeld²⁾ für Ag bei gewöhnlicher Temperatur errechnet sind, mit Wechselwirkung der freien Elektronen schwerlich vereinbar. Demgemäß kann auch nicht die diesen Weglängen entsprechende starke Diffusion des Elektronengases in sich angenommen werden, die nötig wäre, um die aus dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz sich ergebende Wärmeleitfähigkeit zu erklären.

Viel wahrscheinlicher ist wohl die Annahme, daß die Diffusion der Elektronen viel zu gering ist, um merklich zur Wärmeleitung beizutragen und daß diese vielmehr größtenteils als eine Energieübertragung durch elastische Wellen des Elektronengases aufzufassen ist, das sich dabei im wesentlichen

1) Vgl. E. Grüneisen, Handb. d. Phys. XIII. S. 33.

2) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 24. 1928. Der mittlere Weg eines Elektrons von Atom zu Atom bei $T = 300^\circ$ ist $2l = 10,4 \cdot 10^{-6}$ cm.

wie eine sehr schwer zusammendrückbare und sehr leichte Flüssigkeit verhält. Diese Wärmeleitung kann nahezu ungestört vor sich gehen, solange der Energieaustausch zwischen freien Elektronen und Atomen gering ist, und das wird wegen des großen Massenunterschieds von Elektron und Atom der Fall sein, solange die freien Elektronen selbst sich nicht mit gebundenen Elektronen austauschen. In gleichem Maße, wie dieser Elektronenaustausch stattfindet, besteht einerseits elektrischer Widerstand nach der hier vorliegenden Theorie, andererseits „Wärmewiderstand“, d. h. Absorption der von den elastischen Elektronenwellen fortgepflanzten Energie durch die Körperatome. So betrachtet erhält der von Grüneisen und Goens¹⁾ zwecks einfacher Darstellung der Messungsergebnisse statt der Wärmeleitfähigkeit eingeführte Wärmewiderstand auch rein theoretisch seinen guten Sinn. Ob freilich sein Verhältnis zum elektrischen Widerstand so ist, wie es die Beobachtungen fordern, muß erst noch untersucht werden.

1) E. Grüneisen u. E. Goens, *Ztschr. f. Phys.* **44**. S. 615. 1927; E. Grüneisen, ebenda **46**. S. 151. 1927.

(Eingegangen 3. Februar 1932)

**Die Absorptionsspektren von Kohlendioxyd,
Kohlenmonoxyd und Wasserdampf
im Gebiet von 600—900 ÅE**

Von Hans Joachim Henning

(Göttinger Dissertation)

(Mit 6 Figuren)

Im Mai 1930 veröffentlichte Hopfield¹⁾ in einer kurzen Notiz Angaben über ein von ihm erhaltenes Emissionskontinuum im Gebiet von 600—900 ÅE. Die Entdeckung dieses Kontinuums machte der Untersuchung von Absorptionsspektren ein neues Gebiet zugänglich. Die Grenzen von 900 und 600 ÅE entsprechen energetisch 13,8 und 20,6 Volt-Elektronen, also einem Energiebereich, in dem die Ionisierungsspannungen der meisten Moleküle liegen. Hopfield hat das neue Kontinuum mit gutem Erfolge bei N₂²⁾, O₂ und H₂³⁾ benutzt. Eine Ausdehnung der Untersuchung auf andere Gase schien von Interesse, da die Absorptionsspektren bzw. die sich aus ihnen ergebenden Anregungszustände der Moleküle in der Umgebung der Ionisierungsspannung noch wenig bekannt sind.

In dieser Arbeit wurden daher die Absorptionsspektren der Moleküle CO₂, H₂O und CO in dem angegebenen Wellenlängenbereich untersucht. Die Auswahl derselben war bedingt durch ihre für die benutzte Untersuchungsmethode günstige chemische Trägheit und bei H₂O und CO₂ zudem durch ihre leichte Kondensierbarkeit. Außerdem liegen die Ionisierungsspannungen dieser drei Moleküle ungefähr in dem untersuchten Bereich von 13,8—20,6 Volt.

Experimentelles

Der benutzte Vakuumgitterspektrograph ist in der Werkstatt des Instituts nach Angaben von Prof. Oldenberg und Dr. Mannkopff von Werkmeister Schrader gebaut worden. Es wird mit nahezu senkrechter Inzidenz gearbeitet, Spalt

1) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **35**. S. 1130. 1930; **36**. S. 784. 1930.

2) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**. S. 789. 1930.

3) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **72**. S. 133. 1930.

und Kassette sind also nebeneinander angeordnet. Spalt, Kassette, Gitter und Blenden sind auf einer Dür-Aluminiumschiene montiert, die in das äußere Rohr des Spektrographen hineingeschoben wird. Dieses Rohr wird auf der Spaltseite durch einen aufgeschliffenen Deckel verschlossen. Zum Plattenauswechseln kann man die Kassette durch eine seitliche Öffnung herausziehen, verschlossen wird diese Öffnung ebenfalls durch einen aufgeschliffenen Deckel. Durch Drehen eines weiteren Schiffs kann die Kassette gehoben und gesenkt werden. Das Gitter ist ein 1 m Glasgitter, von Prof. Wood geritzt, die Gitterkonstante beträgt 0,0017 mm. Die Dichtung des Spektrographen bot dank der gründlichen Vorarbeit von Dr. Mannkopff keinerlei Schwierigkeit. Die Justierung geschah in Luft mit einem Aluminiumfunken in der Weise, daß an dem violetten Ende des erfaßbaren Spektralbereichs das direkte Bild lag, am roten Ende die Aluminiumlinien 1935 und 1990 Å. Waren das direkte Bild und die Aluminiumlinien scharf, so war es damit auch der ganze Spektralbereich. Benutzt wurde nur die erste Ordnung.

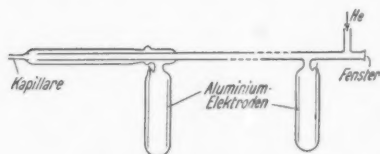


Fig. 1. Entladungsrohr

des Heliumkontinuums nur wenig Angaben gemacht hat, soll hier etwas ausführlicher darauf eingegangen werden. Hopfield¹⁾ teilt mit, daß er ein Π -förmiges Entladungsrohr von 1 m Länge genommen hat, das an einem Ende eine Kapillare besaß, um ein Durchschlagen der Entladung in den Spektrographen zu verhindern. Das von mir benutzte Rohr (Fig. 1) besaß in Anlehnung an Hopfield ebenfalls eine solche Kapillare, vollständige Entladungsfreiheit des Spektrographen war aber nur durch Erdung desselben zu erzielen. Am anderen Ende des Entladungsrohrs war ein Glasfenster aufge kittet. Infolge der Bauart des Spektrographen konnte die eine Elektrode des Entladungsrohrs nicht dicht an den Spalt gesetzt werden. Der Deckel D (vgl. Fig. 2) besaß nämlich gegenüber dem Spalt S ein Ansatzrohr A_1 , durch das ein zweites Rohr R_1 eingeschoben und an der Spaltfassung angeschraubt werden konnte. Dies Rohr R_1 war

1) J. J. Hopfield, a. a. O.

für den Einbau der Lichtquelle bestimmt. Sein Ende war ungefähr 20 cm vom Spalt S entfernt und somit mußte es auch die Elektrode sein. Um die Apertur voll auszunutzen, war es aber notwendig, die Entladung möglichst dicht bis an den Spalt gehen zu lassen, also bis an die Ansatzstelle der Kapillare. Fig. 1 zeigt, wie das Entladungsrohr zu diesem Zwecke gebaut und die Entladungsbahn geführt worden ist. Das Rohr hatte eine Gesamtlänge von 60 cm, die Kapillare war bei 1 mm Durchmesser 3,5 cm lang.

Der Durchmesser der Entladungsbahn betrug 1 cm. Bei der großen Länge des Rohres war also gute Justierung nötig, vor allem mußte die Kapillare genau vor den Spalt gebracht werden. Um das erreichen zu können, wurde eine besondere Vorrichtung gebaut (Fig. 2). An das Rohr R_1 , das an die

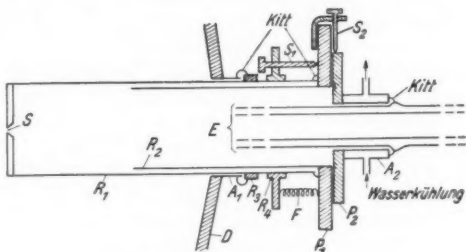


Fig. 2. Justiervorrichtung

Spaltfassung angeschraubt wird, ist ein Messingring R_4 mit sechs Ansätzen angebracht (Fig. 2 zeigt im Querschnitt nur zwei Ansätze). In R_1 hinein wird ein zweites etwas engeres Rohr R_2 geschoben, das am Ende eine plangeschliffene Messingplatte P_1 trägt. Drei von den Ansätzen von R_4 haben Stellschrauben S_1 , gegen die die an den übrigen drei Ansätzen von R_4 angebrachten Federn F die Platte P_1 in kleine Vertiefungen hineinziehen und so dem Rohre R_2 und der Platte P_1 Halt geben. Mittels der drei Stellschrauben S_1 läßt sich die Ebene der Platte P_1 in genügendem Maße zur Längsachse des Spektrographen schräg stellen. Auf P_1 wird eine zweite plane Platte P_2 aufgesetzt, die ein Ansatzrohr A_2 trägt, das mit Wasser gekühlt werden kann. In A_2 wird das Entladungsrohr E eingekittet und die Kittstelle bei Betrieb von E gekühlt. An P_1 sind noch drei Stellschrauben S_2 angebracht, die die gegenseitige Stellung von P_1 und P_2 fixieren. Die Justierung von E geschieht dann

sehr bequem so, daß durch Verstellen der Ebene von P_1 mittels der Schrauben S_1 das Rohr in die Achse gebracht wird, und daß man dann die Kapillare vor den Spalt bringt, indem man durch das Fenster des Entladungsrohres E auf den Spalt S einen Aluminiumfunken abbildet und visuell beobachtet, wann bei Verschiebung von P_2 und dem angekitteten Rohr E das direkte Bild des Funkens erscheint. So war es möglich, das Entladungsrohr bequem ein- und ausbauen zu können, was wegen Undichtwerdens des Deckelschliffs wiederholt notwendig war. Die einmal festgestellte Justierung blieb reproduzierbar erhalten. Abgedichtet wurde, indem man den Ring R_3 von R_1 mit dem Ansatz A_1 von D und die Platte P_1 mit R_1 verkittete, alles nach vorgenommener Justierung. P_1 und P_2 wurden mit Hahnfett dicht gemacht, der Schliff hielt absolut dicht.¹⁾

Schon nach den ersten Versuchen stellte es sich heraus, daß längere Belichtungszeiten notwendig sein würden. Bekanntlich braucht man zur Erzeugung der Heliumbanden, mit denen zusammen nach Hopfield²⁾ auch das Kontinuum auftritt, sehr reines Helium. Um also für längere Zeit das Helium im Entladungsrohr und Spektrographen rein erhalten zu können, mußte es zirkulieren und dabei in der üblichen Weise mit Aktivkohle, die vorher ausgeheizt und dann mit flüssiger Luft gekühlt wurde, gereinigt werden. Die Pumpe, die den Spektrographen leer pumpte, diente gleichzeitig als Zirkulationspumpe. Fig. 3 zeigt die ganze Apparatur schematisch. In ihr ist oben rechts wegen Platzersparnis auch die Kohlensäureapparatur punktiert mit aufgenommen, auf die ich später zu sprechen komme. Sonst kann man aus Fig. 3 ohne weitere Erklärung entnehmen, wie die einzelnen Leitungen der Apparatur bei den einzelnen Phasen einer Aufnahme — Ausheizen der Kohle, Leerpumpen der Apparatur, Zirkulation — benutzt wurden. Der Weg des zirkulierenden Heliums ist außerdem durch Pfeile angedeutet. Das Helium blieb lange Zeit rein (wenn nötig ein bis zwei Tage), die Heliumbanden, die Kontrolle für das Kontinuum, waren durch das Fenster des Entladungsrohres beobachtbar.

Als günstige elektrische Anordnung zur Erzeugung des Kontinuums erwies sich folgende: ein großer Induktor (für Röntgenröhren), der primär mit 10 Amp. 220 Volt Wechselstrom gespeist wurde und eine Sekundärspannung von etwa 50 000 Volt

1) Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Werkmeister Schrader noch einmal für seine gute Ausführung der ganzen Vorrichtung meinen Dank aussprechen.

2) J. J. Hopfield, a. a. O.

lieferte, wurde über eine Funkenstrecke an das Entladungsrohr gelegt. Parallel zum Entladungsrohr lag als Kapazität eine Minosflasche (4000 cm). Die Länge der mit dem Rohr in Serie geschalteten Funkenstrecke war nur in engen Grenzen willkürlich und lag zwischen 1,5—1,8 mm bei Kugeln von 1 cm Radius. Der Heliumdruck betrug im Entladungsrohr etwa 5 mm Hg.

Er war hoch genug zur Ausbildung der Heliumbanden und niedrig genug für eine gute Zirkulation. Große Mengen an Helium waren nicht notwendig, da praktisch nur die Glasleitungen auf 5 mm gefüllt zu werden brauchten, im Spektrographen selbst herrschte wegen der guten Pumpwirkung der Zirkulationspumpe und vor allem wegen des zwischen Entladungsrohr und Spektrograph befindlichen Spalt es, die Elektroden des Entladungsrohres vor der eigentlichen Belichtung auszuheizen. Dies geschah dadurch, daß das Entladungsrohr einige Minuten lang mit 4000 Volt Gleichspannung und 80 mA betrieben wurde, die dabei ausgeheizten Gase wurden sofort von der Kohle absorbiert. Ohne dies Ausheizen war das Kontinuum nicht zu bekommen, da das sonst allmählich abgegebene Gas das Helium dauernd verunreinigte.

Fig. 1a zeigt das so mit 5 stündiger Belichtungszeit erhaltene Kontinuum. Es ist sehr gut brauchbar im Gebiet von 600—900 ÅE, wo es fast keine Emissionslinien enthält. Oberhalb 900 ÅE verliert es sehr an Intensität und ist durch sehr viele Emissionslinien überdeckt. Die Heliumserie unterhalb 600 ÅE, die Lymanserie, die bis zur zwölften Linie vorhanden ist, und die Neonresonanzlinien 735,95 und 743,73 ÅE dienten als bequeme Eichlinien.

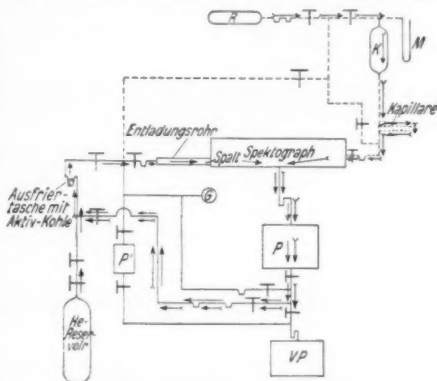


Fig. 3. Apparatur (schematisch). P: Haupt- und Zirkulationspumpe. P: Nebenpumpe. VP: Vorpumpe. G: McLeod. \neg : Ausfrier-taschen, gekühlt mit flüssiger Luft. T: Hähne. \rightarrow : Strömungsrichtung des He. \rightarrow : Strömungsrichtung des CO₂. M: Manometer. K: Vorratsgefäß für das entwickelte Gas. R: Verbrennungsrohr

Das erste Gas, das auf seine Absorption hin untersucht wurde, war Kohlendioxyd. Dargestellt wurde es durch Erhitzen von MgCO_3 in einem Verbrennungsrohr im Hochvakuum und in einem Vorratskolben aufgefangen (Fig. 3). Dieser war mit einem Manometer versehen. Nebenbei entstehendes Wasser wurde durch drei Ausfrieraschen, die mit Kohlensäure-Aceton

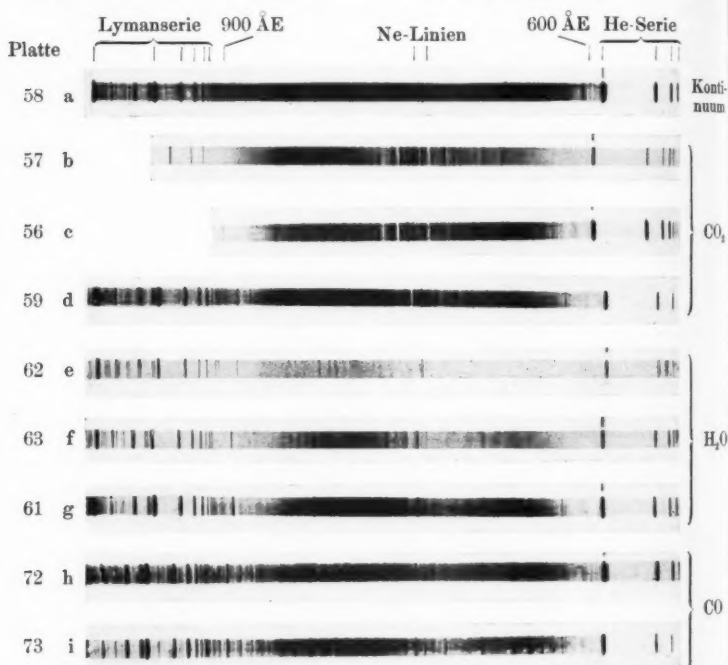


Fig. 4. CO_2 -Überdruck: b) 205–165 mm, c) 100–83 mm, d) 80–68 mm. H_2O -Überdruck und Temperatur des Wassers: e) 1,0–1,36 mm (–17 bis –14°), f) 0,7–0,85 mm (–21 bis –19°), g) 0,42–0,75 mm (–26 bis –23°). CO -Überdruck: h) 142–120 mm, i) 118–98 mm.

gekühlt wurden, ausgefroren. Vom Vorratsgefäß strömte die Kohlensäure während einer Aufnahme in den Spektrographen durch einen Ansatz an dessen Gitterende hinein. Dabei passierte sie eine sehr enge und sehr lange Kapillare, die eine Druckreduktion um ungefähr den Faktor 100 bewirkte. Die Lichtabsorption durch die Kohlensäure findet so im Spektro-

graphen selbst statt. Die Strömungsrichtung des CO_2 ist in Fig. 3 durch gefiederte Pfeile angegeben. Die Pumpe P pumpt das in den Spektrographen einströmende CO_2 gleich wieder mit dem Helium zusammen ab, durch den Spalt konnte also kein CO_2 in das Entladungsrohr gelangen und dort die Entladung stören. Hinter der Pumpe wird das CO_2 ausgefroren bzw. von der Kohle aufgenommen und gelangt wiederum nicht in das Entladungsrohr. Die Figg. 1b, 1c, 1d zeigen die erhaltenen Absorptionsaufnahmen. Der Partialdruck des absorbierenden CO_2 ist nur auf $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ mm Hg zu schätzen, er ist bestimmt durch den Überdruck der Kohlen-säure im Vorratskolben, der in den Figuren angegeben ist.

Für die Wasserdampfaufnahmen wurde ein Gefäß mit doppelt destilliertem luftfreiem Wasser an Stelle der Kohlendioxydapparatur an den Spektrographen angesetzt. Der Wasserdampfdruck im Spektrographen selbst ist wieder nicht angebbbar, reguliert wurde er durch Temperaturbäder. In den Figg. 1e, 1f und 1g ist also nur die Temperatur des Wassergefäßes und der dieser Temperatur entsprechende Dampfdruck angegeben.

Beim zuletzt untersuchten Kohlenmonoxyd wurde wieder die Kohlendioxydapparatur benutzt. Es wurde hergestellt durch Erhitzen von Calciumoxyd und Calciumoxalat, das dabei entstehende Wasser konnte hier mit flüssiger Luft ausgefroren werden. Eine Schwierigkeit entstand dadurch, daß das Kohlenoxyd, da es sich nicht wie CO_2 und H_2O mit flüssiger Luft ausfrieren läßt, allein von der Kohle aufgenommen werden mußte. Deshalb war bei den CO_2 - und H_2O -Aufnahmen nur eine Ausfrieretasche mit Kohle nötig gewesen, jetzt aber war diese so schnell mit CO gesättigt, daß nach kurzer Zeit das CO ins Entladungsrohr gelangte und die Entladung störte. So wurden nach und nach immer mehr Kohlegefäße eingebaut, schließlich erwiesen sich 8 Stück als ausreichend, um die Aufnahmen 72 und 73 (Figg. 1h und 1i) erzielen zu können.

Ergebnisse

Das Kohlenoxyd zeigt im Gebiet von 600—900 AE ein rein diskretes Absorptionsspektrum, wenigstens ist beim höchsten CO-Druck, der genommen wurde, noch keine kontinuierliche Absorption feststellbar. Die ausgemessenen Banden sind in Tab. I zusammengestellt. Die Zahlen entsprechen den Mitten der Banden, da sowohl bei den verwaschenen wie auch bei den scharfen Banden, die wie Atomlinien aussehen, die Richtung der Abschattierung nicht festgestellt werden konnte. Ein

Tabelle 1

Lfd. Nr.	λ AE	ν cm ⁻¹	Volt	Aussehen der Banden
1d	881,3	113470	14,05	} etwas verwaschen
1c	871,7	114720	14,18	
1b	848,6	117840	14,55	
1a	844,3	118440	14,62	
1	839,3	119190	14,72	} scharf
2	836,1	119600	14,76	
3	827,2	120880	14,9	
4	824,7	121260		
5	817,8	122280		} verwaschen
6	814,6	122760		
7	807,3	123870		
8	804,8	124250	15,37	
9	801,1	124830	15,40	} scharf
10	797,7	125360		
11	794,8	125820		
12	791,6	126330		
13	789,7	126630		} verwaschen, präionisiert (vgl. S. 613)
14	786,3	127118	15,75	
15	783,1	127700		
16	779,5	128290		
17	774,0	128800		} verwaschen, präionisiert (vgl. S. 613)
18	765,8	129880	16,3	
19	757,2	132060	16,43	
20	750,4	133200		
21	734,2	136450		} schärfer
22	725,7	137880		

großer Teil der Banden läßt sich einordnen in folgende zwei Schwingungsserien:

Tabelle 2

1. Serie			2. Serie		
Nr. d. Banden	ν cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹	Nr. d. Banden	ν cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹
1	119190		2	119600	1600
3	120740	1550	4	121260	1500
5	122280	1590	6	122760	1490
7	123870	1490	8	124250	1570
10	125360		11	125820	

Der Abstand beider Serien voneinander ergibt sich zu:

Bezeichnung der Banden	(1—2)	(3—4)	(5—6)	(7—8)	(10—11)	
Abstand in cm ⁻¹	410	520	480	380	460 cm ⁻¹	Mittel: 450 cm ⁻¹

Das Schwingungsquant beider Serien ist also etwa 1550 cm^{-1} der Abstand der Serien etwa 450 cm^{-1} .

Die Zahlen scheinen nicht gerade zum besten zu stimmen, doch liegen die Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit, die einmal wegen der geringen Dispersion ($16,8\text{ Å/mm}$) und andererseits wegen der Breite der Banden mit $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ nicht zu hoch geschätzt wird.

Besonders erwähnt sei noch, daß die Banden 15–20 (mit Ausnahme von Bande 16) unabhängig vom Druck des absorbierenden CO sehr breit und verwaschen sind.

Beim Wasserdampf sind im untersuchten Spektralbereich zwei Gebiete kontinuierlicher Absorption vorhanden, das erste beginnt bei etwa $1000\text{ Å} = 12,4\text{ Volt}$. Das Heliumkontinuum ist hier schon sehr schlecht, so daß das Vorhandensein der kontinuierlichen Absorption gerade noch festgestellt werden konnte, ihr Anfang kann aber auch leicht mehrere Zehntel Volt unterhalb der angegebenen Stelle liegen. Die kurzwellige Grenze dieser kontinuierlichen Absorption verschiebt sich mit wachsendem Wasserdampfdruck immer mehr nach kurzen Wellenlängen und erreicht schließlich das zweite Gebiet, das bei $745\text{ Å} = 16,5\text{ Volt}$ scharf einsetzt, so daß unterhalb 1000 Å das Wasser bei höherem Druck alles Licht absorbiert (Platte 62!).

Bei niedrigeren Drucken treten im Gebiet zwischen den beiden kontinuierlichen Absorptionen Banden auf, die größtenteils unabhängig vom Druck breit und verwaschen sind. Die Bandenmitten liegen bei folgenden Wellenlängen und Frequenzen:

Tabelle 3

Lfd. Nr.	$\lambda\text{ Å}$	$\nu\text{ cm}^{-1}$	Volt	Aussehen d. Banden
1	856,8	116760	14,4	} verwaschen, prädissoz. (vgl. S. 614)
2	850,6	117560		
3	843,7	118530		
4	835,9	119630		
5	829,3	120580		
6	821,8	121680	15,75 15,9	} verhältnismäßig scharf breiter als Bande 8 sehr verwaschen, prädissoz. (vgl. S. 615)
7	814,9	122710		
8	794,8	125820		
9	784,1	127530		
10	775,6	128930		
11	766,7	130430		
12	758,8	131790		
13	750,8	133190		

Die Banden lassen sich in zwei Schwingungsserien einordnen:

Tabelle 4

1. Serie				2. Serie			
Banden-Nr.	$\nu_{\text{ber.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$	Banden-Nr.	$\nu_{\text{ber.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$
1	116430		- 330	8	125870		+ 50
2	117480	1050	- 80	9	127420	1550	+ 110
3	118530	1050	0	10	128920	1500	- 10
4	119580	1050	- 50	11	130370	1450	- 60
5	120630	1050	+ 50	12	131770	1400	- 20
6	121680	1050	0	13	133120	1350	- 70
7	122730	1050	+ 20				

Die ν -Werte der Spalten 2 und 6 von Tab. 4 sind nicht die gemessenen der Tab. 3 sondern es sind berechnete Werte derart, daß das $\Delta\nu$ der Spalte 3, konstant wurde, und daß das $\Delta\nu$ von Spalte 7 immer um den gleichen Betrag (50 cm^{-1}) abnahm. Die Abweichungen der gemessenen Werte von den berechneten zeigen die 4. und 8. Spalte. Bis auf einen Wert ($- 330$ in Spalte 4) liegen sie innerhalb der Genauigkeit, mit der die Messung der Mitten der sehr breiten Banden möglich war, jedoch fällt auch hier die berechnete Frequenz noch in das von der Bande überstrichene Frequenzgebiet hinein.

Die Banden der ersten Serie sind anfangs sehr diffus und breit und werden allmählich schärfer, dagegen ist die erste Bande der zweiten Serie scharf, und die folgenden werden allmählich breiter und verwaschen.

Bei der Kohlensäure beginnt bei etwa $1025 \text{ \AA} = 12,0 \text{ Volt}$ kontinuierliche Absorption, deren kurzweiliges Ende vom Druck abhängig ist. Über die Genauigkeit der Festlegung ihres Anfangs bei 1025 \AA gilt das, was schon beim Wasser darüber gesagt worden ist. Ein zweites Gebiet kontinuierlicher Absorption beginnt schon in dem Bereich, in dem noch diskrete Banden liegen. Sein Beginn ist schlecht anzugeben. Es erstreckt sich nach kurzen Wellen mit steigender Intensität bis ans Ende des kontinuierlichen Untergrundes. Die ausgemessenen diskreten Banden sind in Tab. 5 aufgeführt. Alle angegebenen Banden sind scharf; wenn sie verbreitert erscheinen (Aufn. 57), so ist das reine Druckverbreiterung. Bei Platte 57 wurden die violetten Enden der Banden ausgemessen, da einige Banden nach Rot abgeschattiert zu sein schienen. Doch ist es ebenso gut möglich, daß die Abschattierung durch Überlagerung von mehreren Banden, die verschieden intensiv sind, vorgetäuscht ist, bei niederen Drucken werden nämlich alle

Tabelle 5

Platte 57 (viol. Ende der Banden)			Platte 59 (Bandenmitten)		
Lfd. Nr.	λ Å	ν cm ⁻¹	Lfd. Nr.	λ Å	ν cm ⁻¹
1	803,9	124390			
2	800,3	124650			
3	794,2	125960			
4	786,7	127110	1	787,1	127050
5	779,6	128270	2	780,1	128190
6	777,6	128600			
7	772,9	129380	3	773,6	129260
8	770,6	129770	4	771,2	129670
8a	767,1	130360	5	767,1	130360
9	763,9	130910	6	765,1	130700
10	760,0	131580	7	760,4	131510
11	758,2	131890	8	758,4	131860
11a	753,6	132700			
12	751,6	133050	9	752,6	132870
			(6	752,8	132840
			nach Platte 56)		
13	747,4	133800	10	747,8	133720
14	745,1	134210	11	745,9	134070
15	741,3	134900	12	741,6	134840
16	739,5	135220			
17	734,4	136170			
18	733,3	136370			
19	729,2	137140			
19a	727,3	137500	Platte 56 (Bandenmitten)		
20	724,9	137950	11	726,6	137630
21	723,3	138260			
22	721,5	138600			
23	720,0	138890			
24	717,1	139450			
25	725,8	139700			
26	709,7	140910	15	710,6	140730
27	706,6	141520	16	707,1	141420
28	701,9	142470	17	702,4	142370
29	700,2	142820	18	700,7	142720
30	697,4	143390	19	697,8	143310
31	696,3	143620	20	696,7	143530
32	693,8	144140	21	694,6	143970
33	692,1	144490	22	692,8	144340
34	691,0	144720	23	691,4	144630

Banden wieder gleich scharf wie Atomlinien. Bei Platte 56 und 59 wurden daher auch wieder die Bandenmitten gemessen.

Für einen Teil der ausgemessenen Banden bietet sich eine Einordnungsmöglichkeit, indem man sie zu zwei Schwingungsreihen zusammenfaßt. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle 6

Platte 57 Banden- Nr.	ν cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹	Platte 59 Banden- Nr.	ν cm ⁻¹	$\Delta \nu$ cm ⁻¹	
<i>Erste Serie</i>						
4	127 110		1	127 050	1140	
5	128 270	1160	2	128 190	1030	
7	129 380	1110	3	129 260	1130	
8 _a	130 360	980	5	130 390	1120	
10	131 580	1220	7	131 510	2210 = 2 · 1105	
11 _a	132 700	1120				
13	133 800	1100	10	133 720		
15	134 900	1100	12	134 840	1120	
<i>Zweite Serie</i>						
6	128 600	1170	Mittel 1100	4	129 670	1030
8	129 770	1140		6	130 700	1160
9	130 910	980		8	131 860	2210 = 2 · 1105
11	131 890	1160				
12	133 050	1160	11	134 070		
14	134 210	1010				
16	135 220					

Für den Abstand beider Serien folgt:

Platte 57 Bezeichnung der Banden	5—6	7—8	8a—9	10—11	11a—12	13—14	15—16
Abstand in cm ⁻¹	330	390	550	290	350	410	320
			Mittel 420				

Platte 59, Bezeichnung der Banden 3—4 5—6 7—8 10—11
 Abstand in cm⁻¹ 380 310 350 350

Das Schwingungsquant beider Serien ist also etwa 1120 cm⁻¹ der Abstand beider Serien etwa 350 cm⁻¹. Über die Genauigkeit der Konstanz der $\Delta \nu$ gilt das früher schon Gesagte.

Die letzten der ausgemessenen Banden bilden eine Rydbergserie, was sich aus Tab. 7 ergibt. Die Werte von m sind berechnet nach:

$$\nu = \nu_{\infty} - \frac{R}{m^2} \quad \text{mit} \quad \nu_{\infty} = 145\,800 \text{ cm}^{-1} (= 18,0 \text{ Volt}).$$

Tabelle 7

Banden-Nr.	Platte 56 ν cm ⁻¹	m	Δm
15	140 730	4,651	
17	142 370	5,655	1,004
19	143 310	6,637	0,982
21	143 970	7,741	1,104
22	144 340	8,867	0,926
23	144 630	9,982	1,015
Grenze	145 800	∞	

Man sieht, daß mit ausreichender Genauigkeit $\Delta m = 1$ ist. An der einen Stelle tritt scheinbar eine Abweichung auf, doch ist sie dadurch verständlich, daß die Banden 15, 17, 19 Dubletts sind, von Bande 21 an sind diese nicht mehr aufgelöst, so daß Bande 21 zu breit erscheint, also zu kurzweilig gemessen wird, was für m einen zu hohen Wert gibt! Überhaupt liegt die Übereinstimmung der Zahlen sicher innerhalb der Fehlergrenze, die geringer als bei den übrigen Banden ist, weil die Banden 15—23 sehr scharf sind, doch ist sie mit $\pm 20 \text{ cm}^{-1} = \pm 0,1 \text{ \AA}$ sicher nicht zu hoch angesetzt. Für m gibt das eine Fehlergrenze von $\pm 0,03$!

Rückwärts kann man nun aus der Serienformel die Lage der Banden berechnen und gleichzeitig damit noch versuchen, ob sich langwelligere Banden einordnen lassen. Das geht in der Tat, wie Tab. 8 zeigt.

Tabelle 8

Banden-Nr. Platte 56	m^*	$\nu_{\text{ber. cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{gem. cm}^{-1}}$	Diff. cm^{-1}
6	3	130250	132840	- 2590
11	4	137600	137630	- 30
15	5	140740	140730	+ 10
17	6	142370	142370	0
19	7	143320	143310	- 10
21	8	143930	143970	- 40
22	9	144340	144330	0
23	10	144620	144630	- 10

Die ν -Werte sind berechnet nach folgender Formel:

$$\nu = \nu_{\infty} - \frac{R}{(m^* - q)^2},$$

wo $\nu_{\infty} = 145800 \text{ cm}^{-1}$ und $q = 0,344$ eingesetzt wurde. Damit ist die so typische Bande 6, Platte 56 (= Bande 9, Platte 57), die am intensivsten auf allen CO_2 -Aufnahmen oben ist, ebenfalls der Serie zugeordnet. Daß für sie die Abweichung $\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$ schon groß ist, ist nicht anders zu erwarten. Die Serie hat auch sonst das Verhalten einer Rydbergserie. Bei niedrigen Drucken verschwinden zuerst ihre letzten Glieder, was durch die Aufnahmen 59 und 60 bewiesen wurde. Analog bilden die jeweils zweiten Banden der Dubletts ebenfalls eine Rydbergserie mit derselben Grenze $\nu_{\infty} = 145800 \text{ cm}^{-1} = 18,0 \text{ Volt}$. Diese Grenze ist sicher auf $\pm 200 \text{ cm}^{-1} = \pm 0,03 \text{ Volt}$. Ob das oben erwähnte zweite Gebiet kontinuierlicher Absorption in seinem kurzwelligen Teil der der gefundenen Rydbergserie entsprechenden Ionisierung zuzuordnen ist, ist unsicher.

Deutung der Ergebnisse

Charakteristisch für die Spektren der drei untersuchten Gase ist die Tatsache, daß alle gefundenen Banden ihrer Energie nach oberhalb der durch Elektronenstoß bekannten Ionisierungsspannung des betreffenden Gases liegen. Bei Kohlensäure und Kohlenoxyd ist überhaupt keine kontinuierliche Absorption nachweisbar, die dieser ersten Ionisierungsstufe entsprechen würde, beim Wasser ist es auch nicht sicher, ob das Kontinuum, das bei 12,4 Volt beginnt, der normalen Ionisierung durch Elektronenstoß (13,0 Volt)¹⁾ zuzuordnen ist (vgl. unten). Aus dem Fehlen dieser Continua muß man also schließen, daß die betreffende niedrigste Ionisierungsstufe durch Lichtabsorption nicht erreicht wird. Entweder ist das durch Auswahlprinzipien zu erklären, die für Lichtabsorption, nicht aber für Elektronenstoß gelten oder es tritt die durch Elektronenstoß gefundene Ionisation auch nicht in einem Elementarakt auf, sondern es folgt der Anregung eine Ionisierung durch Augereffekt oder durch Zusammenstöße zweiter Art mit normalen Molekülen.

Bei allen drei Gasen sind eine Anzahl bemerkenswert scharfer Banden gefunden worden, wonach es wahrscheinlich ist, daß der angeregte Zustand dieser Banden nicht durch Augereffekt präionisiert wird, denn wenn ein Augereffekt nach den geltenden Auswahlregeln überhaupt erlaubt ist, so sollte der Zerfall so schnell erfolgen, daß die Banden diffusen Charakter tragen würden. Ein Diffuswerden der Banden kann außerdem bekanntlich durch Prädissoziation hervorgerufen sein. Solch diffuse Banden sind neben den scharfen auch beim CO und H₂O vorhanden, ihr Aussehen erklärt sich nach dem eben Gesagten, worauf weiter unten ausführlich eingegangen wird, durch Prädissoziation oder Präionisation.

Wir beginnen nach diesen allgemeinen Ausführungen mit einer näheren Besprechung der Resultate beim Kohlenoxyd. Bei diesem Gase sind neuerdings jenseits der niedrigsten Ionisierungsspannung sogenannte Ultraionisationspotentiale²⁾ gefunden worden. Shenstone³⁾ hat für das Auftreten dieser Ultraionisationen (beim Hg, doch gilt die Erklärung allgemein)

1) Die im folgenden benutzten Werte der Ionisierungsspannungen und Dissoziationsarbeiten sind entnommen aus den beiden zusammenfassenden Berichten von H. Kallmann und B. Rosen, *Phys. Ztschr.* **32**, S. 521. 1931 und H. D. Smyth, *Rev. of mod. Phys.* **3**, S. 348. 1931, außerdem auch aus Landolt-Börnstein, 2. Ergänzungsband, S. 1619.

2) J. T. Tate u. P. T. Smyth, *Phys. Rev.* **37**, S. 1705. 1931.

3) A. I. Shenstone, *Phys. Rev.* **38**, S. 873. 1931.

folgende Erklärung vorgeschlagen: das betreffende Molekül (bzw. Atom) wird primär bis oberhalb der niedrigsten Ionisierungsstufe angeregt und ionisiert erst sekundär durch Augereffekt oder Stöße zweiter Art. Im Fall des CO ergibt sich hier, daß der energetisch niedrigste Zustand des Ions durch Lichtabsorption nicht erreicht wird, vielmehr werden nur Terme oberhalb der Ionisierungsspannung angeregt. Tab. 9 zeigt, daß die gefundenen Ultraionisationspotentiale sich sehr gut zu hier gemessenen Banden zuordnen lassen.

Tabelle 9

Banden-Nr.	1c	1b	1a	1	2	3	8	19
Volt	14,18	14,55	14,62	14,72	14,76	14,9	15,37	16,3
Ultraionisationen.	14,36	14,49	14,61	14,71	14,81	14,91	15,36	16,4

Diese Zuordnung von Banden und Ultraionisationen bestätigt die von Shenstone gegebene Erklärung. Sie ist mit fast unerwartet geringen Fehlern möglich, wenn man bedenkt, daß die Anregungsfunktion beim Elektronenstoß ihr Maximum erst oberhalb der Anregungsspannung besitzt.

Die beim CO gefundenen Banden sind größtenteils scharf, die diesen scharfen Banden zugeordneten Ultraionisationen werden also durch Stöße zweiter Art bewirkt sein. Erst von Bande 15 an treten diffuse Banden auf, ihr diffuses Aussehen hängt nicht vom CO-Druck ab. Das läßt sich durch spontane Präionisation in den betreffenden Zuständen deuten. Das Einsetzen der Präionisation bei Bande 15 ist entweder dadurch bedingt, daß die diffusen Banden zu einem anderen Elektronensprung gehören wie die scharfen, für den nun die Auswahlprinzipien die Präionisation gestatten, oder aber in der Nähe von Bande 15 liegt eine zweite Ionisierungsstufe des CO, für die der Übergang erlaubt ist, schließlich können auch beide Gründe zusammen die Präionisation bewirken. Für die zweite Erklärung spricht die Tatsache, daß Mackay¹⁾ bei 15,6 Volt eine zweite Ionisierungsspannung des CO gemessen hat und Bande 15 bei 15,75 Volt liegt, so daß man diese Übereinstimmung wohl als mehr als zufällig ansehen muß.

Im Zusammenhang mit den Ultraionisationen sei noch erwähnt, daß man solche auch beim CO₂ erwarten muß, denn dort sind ebenfalls oberhalb der ersten Ionisierungsstufe scharfe Banden vorhanden, bei Wasser hingegen braucht dies nicht der Fall zu sein, da sind praktisch alle Banden prädissoziiert (vgl.

1) C. A. Mackay, Phys. Rev. 24. S. 327. 1924.

weiter unten), dort können also die über die Ionisierungsspannung angeregten H_2O -Moleküle auch dissoziieren.¹⁾

Zur Deutung des Wasserdampfabsorptionsspektrums beginnen wir mit dem Kontinuum, das bei 12,4 Volt einsetzt. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann es dem Prozeß $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$ zugeschrieben werden. Der mit Elektronenstoß ermittelte Wert der Ionisierungsspannung des H_2O liegt ungefähr bei 13,0 Volt, Smyth und Mueller geben in der erwähnten Arbeit $12,7 \pm 0,4$ Volt an. Die Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert von 12,4 Volt ist somit befriedigend. Eine zweite Deutungsmöglichkeit, die wir nicht völlig ausschließen, wohl aber für recht unwahrscheinlich halten, besteht in der Annahme, daß das Kontinuum Dissoziationsprozessen des Wassers ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}$ oder $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^* + \text{H} + \text{H}$) angehört.

Dort, wo die kontinuierliche Absorption so schwach wird, daß man diskrete Banden wieder erkennen kann, beginnt die



Fig. 5. Potentialkurven von H_2O (schematisch)

erste Serie. Daß ihre Banden zuerst schwächer werden, läßt sich zwanglos als Prädissoziation deuten, und zwar nimmt man wegen des Schärfwerdens der Banden am besten den Potentialkurvenverlauf der Fig. 5 an²⁾. Daß vor den diffusen Banden keine scharfen beobachtet werden, ist verständlich aus zweierlei Gründen. Einmal könnten sie durch das vorhergehende Kontinuum verdeckt sein — durch die Aufnahme 61 bei niedrigerem H_2O -Druck konnte darüber keine Klarheit gewonnen werden, denn mit dem Aufhören der kontinuierlichen Absorption bei längeren Wellen werden auch die Banden schwächer — andererseits aber können die Potentialkurven solch eine relative Lage zueinander haben, daß nach dem Franck-Condon'schen Prinzip nur prädissoziierte Banden auftreten. Infolgedessen läßt sich aus der Lage der ersten unscharfen Bande bei 14,4 Volt auch nicht viel schließen, man weiß nicht, wie weit sie jenseits der ersten Prädissoziations-

1) Nach Fertigstellung dieser Arbeit teilte mir Hr. Prof. Smyth (der zurzeit in Göttingen anwesend ist) mit, daß er in einer Arbeit gemeinsam mit Hrn. D. W. Mueller (die Arbeit wird demnächst veröffentlicht) im Bereich von 13—16 Volt bei Wasser schwache Ultraionisationspotentiale gefunden hätte, was mit obiger Aussage in Übereinstimmung steht.

2) L. A. Turner, *Ztschr. f. Phys.* 68. S. 178. 1930, vgl. auch den Bericht von G. Herzberg in den Ergebnissen, X. Bd.

stelle liegt. Wahrscheinlich entspricht Kurve *A* einer Dissoziation in stark angeregtes OH und H.

Das Aussehen der Banden der zweiten Serie läßt sich erklären durch Prädissoziation in eine Abstoßungskurve, bei einer solchen tritt das allmähliche Unschärfwerden auf.¹⁾ Die erste ganz unscharfe Bande ist Bande 10, sie liegt bei 15,9 Volt. Nun benötigt die Dissoziation des H_2O in $\text{OH} + \text{H}^*$ eine Energie von $5,0 + 10,15 = 15,15$ Volt, somit entspricht die Abstoßungskurve ziemlich sicher dieser Dissoziation des Wassers. Daß die für diesen Vorgang hier gefundene Energie größer als die theoretische ist, ist mit der Deutung im Einklang, denn die Abstoßungskurve kann ja in einem Teil schneiden, wo sie noch nicht horizontal verläuft. Erwähnt sei noch, daß zur Erklärung der Verwaschenheit der Banden Prädissoziation und nicht Präionisation herangezogen worden ist, weil sonst das verhältnismäßig scharfe Aussehen der letzten Banden der ersten Serie und der ersten Banden der zweiten Serie nicht zu verstehen ist.

Die sich an die zweite Serie anschließende, bei 16,5 Volt scharf einsetzende kontinuierliche Absorption ordnet sich einer zweiten Ionisationsstufe des Wassers zu. Smyth und Mueller finden in der erwähnten Arbeit ein sehr starkes Anwachsen des H_2O^+ -Ionenstroms bei $16,0 \pm 0,7$ Volt, die Übereinstimmung mit dem sich hier ergebenden Wert von 16,5 Volt ist sehr gut. Offen bleibt die Frage, ob dem kurzwelligen Teil des Kontinuums (von etwa 18,5 Volt an) noch weitere kontinuierliche Absorptionen überlagert sind, die den Prozessen $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$ und $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+$ entsprechen würden.

Die bei der Kohlensäure bei etwa 1000 ÅE = 12,0 Volt auftretende kontinuierliche Absorption läßt sich nur einer Dissoziation zuordnen, und zwar der von CO_2 in $\text{CO}^* + \text{O}$. Die niedrigste Anregungsstufe des CO ist 6,0 Volt²⁾, die Dissoziationsarbeit von CO_2 in $\text{CO} + \text{O} = 5,5$ Volt, das gibt für unseren Prozeß $5,5 + 6,0 = 11,5$ Volt in hinreichender Übereinstimmung mit 12,0 Volt. Was das zweite Gebiet kontinuierlicher Absorption betrifft, so ist darüber, weil sein Beginn nicht festgestellt werden konnte, nur zu erwähnen, daß es vielleicht zu einer Dissoziation von CO_2 in O und höher angeregtes CO gehört.

Über die sich an diese kontinuierliche Absorption anschließenden beiden Serien ist zunächst zu sagen, daß das Auf-

1) L. A. Turner, a. a. O.

2) Intern. Crit. Tab. Bd. V. S. 417.

treten zweier parallel laufender Serien in Analogie zu den beiden beim CO gefundenen Serien steht. Ob sie in beiden Fällen der CO-Bindung zuzuschreiben sind, ist natürlich nicht zu entscheiden. Einen interessanten Zusammenhang zeigen aber die beiden Serien mit einem neuerdings von Smyth näher untersuchten Emissionsspektrum des CO_2 . Hr. Prof. Smyth zeigte mir freundlicherweise den Korrekturbogen seiner darüber demnächst im Phys. Rev. erscheinenden Arbeit.¹⁾ Eine gemeinschaftliche Diskussion der dort gefundenen Resultate und der in dieser Arbeit geschilderten ergab, daß die durch Absorption vom Grundzustand erreichten Niveaus die Anregungsniveaus der Smythschen Emissionsbanden sind. Dies wird sichergestellt durch die Tatsache, daß die oberen Zustände der Smythschen Serien eine Frequenzdifferenz von 1135 cm^{-1} haben, was innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 50 \text{ cm}^{-1}$) dieser Arbeit mit dem Betrage 1120 cm^{-1} (vgl. S. 610) in guter Übereinstimmung steht. Die Smythschen Banden sind somit nicht, wie ursprünglich als möglich hingestellt wurde, dem CO_2^+ zuzuschreiben, sondern einem CO_2 , dessen reine Elektronenanregung $15,7$ Volt beträgt (Lage der langwelligsten Bande der hier gefundenen Serien), also oberhalb der normalen Ionisierungsspannung liegt. Eine geringe Unstimmigkeit bei dieser Deutung ist noch vorhanden, ihr ist kein großer Wert beizumessen, da die Smythsche Einordnung der CO_2 -Emissionsbanden in allen Einzelheiten noch nicht endgültig ist. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß beim Wasser Hr. Chow, ein Schüler von Prof. Smyth, durch dieselbe Anregung wie beim CO_2 Wasserbanden zu erhalten versuchte, jedoch ohne Erfolg (nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Smyth). Das ist jetzt sofort daraus verständlich, daß das Wasser in dem hier untersuchten Gebiet, in welchem auch Chow anregte, nur prädissoziierte Banden besitzt, so daß höchstens Emissionen der Dissoziationsprodukte auftreten können.

Das zweite Hauptresultat, das sich aus den Absorptionenaufnahmen von CO_2 ergab, ist das Auftreten einer Rydbergserie. Ihre Grenze liegt bei $18,0$ Volt, ist also nicht die mit Elektronenstoß ermittelte niedrigste Ionisierungsspannung des CO_2 , die $14,4$ Volt beträgt. Man muß also eine andere Erklärung als normale Ionisierung für die Konvergenzstelle dieser Serie heranziehen. Eine wesentliche Hilfe dabei war die Tatsache, daß Hopfield bei seinen Absorptionsmessungen in N_2 eine

1) *Anm. bei der Korrektur:* Die Arbeit erschien in: Phys. Rev. 38. S. 2000. 1931.

ähnliche Rydbergserie gefunden hat¹⁾, die auch oberhalb der niedrigsten Ionisierungsstufe verläuft. Die Grenze dieser Serie liegt bei 18,6 Volt. Die erste Ionisierungsspannung des N_2 ist 16,5 Volt. Man wird annehmen dürfen, daß diese Analogie zwischen N_2 und CO_2 kein Zufall ist. Deshalb wird man versuchen, zuerst einmal den einfacher gelegenen Fall des Stickstoffs zu deuten, da es sich da um ein zweiatomiges Molekül handelt, und dann die Deutung auf das CO_2 zu übertragen.

Das Vorhandensein einer reinen Rydbergenergie²⁾ entspricht entweder dem Auftreten von Elektronensprüngen allein ohne gleichzeitige Veränderung der Kernschwingungsenergie, oder aber die Elektronensprünge müssen mit einem konstanten endlichen Betrag von Schwingungsenergie gekoppelt sein. Entweder haben wir also Übergänge, die den O-O-Banden entsprechen oder Übergänge von der Schwingungsquantenzahl 0 zur Schwingungsquantenzahl n , wo $n = \text{const}$ und das Schwingungsquant in allen angeregten Zuständen dasselbe ist. Sind die O-O-Banden vorhanden, so bedeutet das, daß die Potentialminima der Zustände, zwischen denen die Übergänge erfolgen, alle beim gleichen Kernabstand liegen. Die Dissoziationsarbeiten müssen also praktisch unabhängig von der Anregung sein (Fig. 6a). Ist dagegen ein konstanter Betrag an Schwingungsenergie mit dem Elektronensprung verbunden, so muß der Übergang nach dem Franck-Condon'schen Prinzip in einen achsenparallelen Teil der Potentialkurven der angeregten Zustände erfolgen³⁾, das bedeutet aber, daß der mit dem Elektronensprung übermittelte Betrag an Schwingungsenergie identisch ist mit der Dissoziationsarbeit (vgl. Fig. 6b).

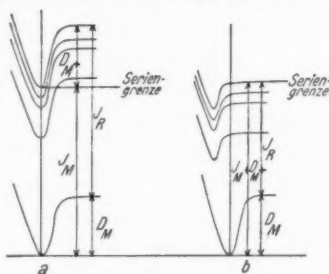


Fig. 6. Potentialkurven des CO_2 (schematisch)

1) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**. S. 789. 1930.

2) Daß die Banden der Serie beim CO_2 Dubletts sind, kann man vielleicht so deuten, daß ein p -Elektron angeregt wird. Von einem solchen darf man hier beim CO_2 -Molekül sprechen, da das Elektron schon so hoch angeregt ist, daß es wasserstoffähnlich gebunden erscheint, das Vorhandensein der Rydbergserie ist der Beweis dafür.

3) Denn wenn der Übergang nicht in einen solchen Teil der Potentialkurven stattfinden würde, müßte jede Bande der Serie mit einer ganzen Bandenfolge verknüpft erscheinen. Dies ist nicht der Fall, es sind reine Rydbergserien vorhanden.

Zwischen beiden Möglichkeiten können wir unterscheiden, indem wir die Werte der Ionisierungsspannungen und der Dissoziationsarbeiten in die Gleichung des folgenden Kreisprozesses einsetzen:

$$J_M + D_{M+} = J_R + D_M.$$

Hierin bedeuten J_M die Ionisierungsarbeit des betrachteten Moleküls, D_{M+} die Dissoziationsarbeit des betreffenden Molekül-Ions, J_R die Ionisierungsarbeit eines der Dissoziationsprodukte des Moleküls, D_M die Dissoziationsarbeit des Moleküls im Grundzustand. Bei der Anwendung dieser Gleichung auf unsere beiden Fälle haben wir, wenn die Serie von O-O-Banden gebildet wird, $D_M \cong D_{M+}$ zu setzen. Wenn dagegen die Grenze der Serie Dissoziation + Ionisation in einem Akt entspricht, wird $J_M + D_{M+} =$ der sich aus dieser Grenze ergebenden Energie in Volt (vgl. Fig. 6). Setzen wir beim Stickstoff die Zahlenwerte ein, so ergibt sich, daß der zweite Fall ausscheidet. Es ist nämlich dafür: $J_{N_2} + D_{N_2+} = 18,6$ Volt (Seriengrenze nach Hopfield), $J_N = 14,5$ Volt, $D_{N_2} = 8,8$ Volt, d. h. $J_N + D_{N_2} = 23,3$ Volt, also $\neq J_{N_2} + D_{N_2+} = 18,6$ Volt. Ebenso liegen die Dinge beim CO_2 , nur kommen dort mehrere Prozesse einer gleichzeitigen Dissoziation und Ionisation in Frage. Es genügt zu zeigen, daß für den energetisch am leichtesten möglichen obigen Gleichung nicht erfüllt ist. Dieser Vorgang ist $\text{CO}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{CO}$. Für ihn wird: $J_O = 13,5$ Volt, $D_{\text{CO}_2} = 5,5$ Volt, also $J_O + D_{\text{CO}_2} = 19,0$ Volt $\neq J_{\text{CO}_2} + D_{\text{CO}_2+} = 18,0$ Volt (Seriengrenze beim CO_2).

Somit kann nur der erste Fall vorliegen, daß die Übergänge bei der Rydbergserie den O-O-Banden entsprechen. Der Kreisprozeß führt bei dieser Deutung zu keinem Widerspruch mehr. Setzt man nämlich nach dem vorhin Gesagten $D_M \cong D_{M+}$ in ihm ein, so folgt: $J_M \cong J_R$, d. h. die sich jetzt aus der Seriengrenze ergebende Ionisierungsspannung J_M ist gleich der Ionisierungsarbeit J_R eines der Spaltprodukte des Moleküls, wobei in J_R ganz allgemein auch eine Anregung des betreffenden Ions mit enthalten sein kann, was bedeutet, daß die Dissoziationsprodukte des Molekül-Ions auch angeregt entstehen können. Im Stickstoff ist $J_M = 18,6$ Volt, also muß auch $J_R \cong 18,6$ Volt sein. In der Tat benötigt die Bildung eines zum ^1S -Zustand angeregten N^+ -Ions aus dem N-Atom eine Energie von 14,5 (Bildungsenergie von N^+ im ^3P -Grundzustand) + 4,0 (Abstand des ^1S -Terms des N^+ vom ^3P -Term)¹⁾ = 18,5 Volt. Beide Zahlen stehen hinreichend in Einklang

1) J. S. Bowen, *Phys. Rev.* **34**. S. 540. 1929.

miteinander, man hat zu bedenken, daß nur $D_M \simeq D_{M+}$ ist. Beim CO_2 hat man wieder mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, doch entscheiden die Zahlenwerte in der Hinsicht, daß das betrachtete CO_2 -Ion in $\text{O}^+ (^2P) + \text{CO}$ dissoziiert. Dann wird nämlich: $J_R = 13,5$ (Ionisierungsspannung von O) + 5,0 (Abstand des 2P -Terms von O^+ vom Grundterm 4S)¹⁾ = 18,5 Volt. Auch dieser Wert stimmt hinreichend mit $J_M = 18,0$ Volt überein.

Die Konsequenz, daß sowohl CO_2 wie N_2 solche Anregungszustände und Ionen besitzen, die praktisch die gleiche Dissoziationsarbeit wie der Grundzustand des Moleküls haben, läßt sich durch andere spektroskopische Ergebnisse stützen. Bei CO_2 findet Smyth in der oben erwähnten Arbeit Anregungszustände — die allerdings in keinem direkten Zusammenhang mit der Rydbergserie stehen — die angenähert die gleichen Schwingungsquanten haben wie der Grundzustand. Bei Stickstoff folgt aus der Untersuchung der N_2^+ und N_2 -Banden die praktische Gleichheit der Dissoziationsarbeiten des normalen Moleküls und des normalen Molekül-Ions.²⁾

Abschließend läßt sich über alle die hier gegebenen Deutungen sagen, daß sie nur geeignet sind, das allgemeine Bild der Verhältnisse wiederzugeben und vielleicht später in Einzelheiten korrigiert werden müssen. Mehr ist nicht zu erwarten, da diese Arbeit eine der ersten Absorptionsuntersuchungen im Spektralbereich von 600—900 ÅE bei Molekülen darstellt.

Zusammenfassung

1. Es wurde das von Hopfield entdeckte Emissionskontinuum des Heliums im Gebiet von 600—900 ÅE benutzt, um die Absorptionsspektren von CO_2 , CO und H_2O in diesem Wellenlängenbereich zu untersuchen.

2. Alle drei Moleküle zeigen in diesem Gebiet diskrete Bandenspektren. Die Banden liegen energetisch oberhalb der aus Elektronenstoßversuchen ermittelten niedrigsten Ionisierungsstufe. Bei CO und CO_2 ist keine kontinuierliche Absorption vorhanden, die der betreffenden ersten Ionisierungsspannung dieser Moleküle entspricht, woraus geschlossen wird, daß durch Lichtabsorption diese Ionisierungsstufe nicht erreicht wird. Beim H_2O ist die Zuordnung einer bei 12,4 Volt beginnenden

1) H. N. Russell, Phys. Rev. 31. S. 27. 1928.

2) G. Herzberg, Nature 122. S. 505. 1928 und Ann. d. Phys. 86. S. 189. 1928; R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. 28. S. 259. 1926. Vgl. auch H. D. Smyth, a. a. O., wo die Potentialkurven von N_2 und N_2^+ im richtigen Maßstab gezeichnet sind.

kontinuierlichen Absorption zur Bildung von normalem H_2O^+ . Ionen nicht ganz sichergestellt.

3. Die beim CO gefundenen Banden wurden zum Teil in zwei Schwingungsserien eingeordnet und mit den Ultraionisationspotentialen des CO in Zusammenhang gebracht. Ein Teil der CO-Banden ist verwaschen, was durch Präionisation gedeutet werden konnte.

4. Beim Wasser sind zwei Gebiete kontinuierlicher Absorption und zwei Schwingungsserien vorhanden. Das diffuse Aussehen der Banden beider Serien wird als Prädissoziation gedeutet. Die einzelnen Teile des hier untersuchten H_2O -Spektrums ließen sich folgenden Prozessen zuordnen: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$ (1. kontinuierliche Absorption); $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^{**} + \text{H}$ (Prädissoziation der ersten Serie); $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^*$ (Prädissoziation der zweiten Serie); $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$ (zweite Ionisierungsstufe = zweites Gebiet kontinuierlicher Absorption).

5. Die beim CO_2 bei 12,0 Volt beginnende kontinuierliche Absorption wurde dem Prozeß $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}$ zugeschrieben. Zwei Schwingungsserien, in die sich ein Teil der gemessenen Banden einordnen ließ, wurden mit von Smyth gefundenen Emissionsbanden von CO_2 in Zusammenhang gebracht. Aus dem Vorhandensein einer Rydbergserie mit einer Grenze von 18,0 Volt wird geschlossen, daß das CO_2 in den angeregten Zuständen dieser Serie praktisch die gleiche Dissoziationsarbeit wie im Grundzustand besitzt.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. J. Franck, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir bei ihrer Ausführung ständig seine Hilfe zuteil werden ließ, danke ich aufs herzlichste. Ebenso danke ich Fr. Prof. Sponer und Hrn. Dr. Cario für viele wertvolle Ratschläge. Die *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* unterstützte die Arbeit durch Überlassung von Mitteln zum Bau des Spektrographen und die *A.-G. für Landes Eismaschinen* durch Hergabe des benötigten Heliums, wofür ich meinen Dank ausspreche.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1932.

(Eingegangen 15. Januar 1932)

Zur Frage der regulären Lösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen

Von Cornel Lanczos

Eines der wichtigsten Probleme der Riemannschen Geometrie in ihrer Beziehung zur Physik ist die Frage, wie weitgehend der Einsteinsche Krümmungstensor R_{ik} geeignet ist, die Geometrie einer Mannigfaltigkeit zu charakterisieren. Kann man mit Hilfe dieses Tensors eine Geometrie eindeutig festlegen?

Praktisch äquivalent mit dieser Frage ist ein *Spezialfall* des Problems, dem ein besonderes Interesse zukommt. Das ist der Fall der *homogenen* Gleichungen

$$(1) \quad R_{ik} = 0,$$

also die von Einstein für die Gravitation aufgestellten Gleichungen. Ist das durchgängige Verschwinden des Einsteinschen Krümmungstensors ein sicheres Kriterium für die *euklidische* Beschaffenheit der Metrik? Die für die Gravitation benötigten Lösungen der Gl. (1) sind mit *Singularitäten* behaftet, was praktisch dasselbe bedeutet, daß die Gl. (1) nicht auch noch in das zentrale Gebiet des Feldes fortgesetzt werden dürfen, daß außer dem „Feld“ eine „Materie“ da ist, die das Feld erzeugt. Die Materie erscheint als „rechte Seite“ der Feldgleichungen. Verlangen wir das Bestehen der Gl. (1) *überall*, so heißt das, daß jede Materie verschwindet. Wir erwarten, daß dann auch jedes Gravitationsfeld verschwinden, d. h. die Metrik euklidisch werden muß. Dies ist jedoch keineswegs selbstverständlich, denn euklidische Metrik verlangt die viel schärfere Bedingung, daß der *vollständige* Riemannsche Krümmungstensor $R^{\alpha\beta\gamma\delta}$ verschwinden soll, der ein Tensor vierter Ordnung ist und jedenfalls algebraisch nicht auf R_{ik} reduziert werden kann.¹⁾

Wir stellen deshalb die Frage: gibt es möglicherweise gekrümmte Riemannsche Mannigfaltigkeiten, die *nicht* durch Materie erzeugt werden? Mit anderen Worten: haben die

1) In zwei und drei Dimensionen ist das bekanntlich der Fall, aber nicht mehr in vier Dimensionen.

Gl. (1) bei durchgängiger Regularität *nur* die euklidische Lösung

$$(2) \quad g_{ik} = \text{const}$$

(bzw. die äquivalenten Lösungen, die daraus durch Koordinatentransformation hervorgehen), oder sind „Eigenlösungen“ der Gleichungen vorhanden. Eine systematische Untersuchung dieser Frage fehlte bis jetzt. Nur für *bestimmte* Klassen von Lösungen konnte bewiesen werden, daß tatsächlich außer der trivialen euklidischen Lösung *keine* Eigenlösungen existieren. So hat W. Alexandrow¹⁾ bewiesen, daß es keine *kugelsymmetrischen* Eigenlösungen gibt. Ferner hat Ch. Racine²⁾ bewiesen, daß es keine durchgängig regulären *statischen* Lösungen gibt.

Diese speziellen Fälle legen die Vermutung nahe, daß man vielleicht auch für weitere Klassen von Lösungen die Nichtexistenz von Eigenlösungen nachweisen könnte, als Folge der allgemeinen Struktur der Gleichungen. In der Tat gibt Ch. Racine³⁾ in einer vor kurzem erschienenen Arbeit an, beweisen zu können, daß auch der allgemeine dynamische Fall keine Eigenlösungen besitzt, da man ihn generell auf den statischen Fall zurückführen kann. Es werden einige sehr allgemeine Einschränkungen gemacht, die nur von topologischer Art zu sein scheinen und nicht den Eindruck unerlaubter Spezialisierung erwecken. Hinzu kommt die selbstverständliche Forderung, daß es im Unendlichen keine Massen geben soll, d. h. daß im räumlich Unendlichen die Metrik euklidisch werden soll.

Das Überraschende an diesem Resultate ist, daß ein beliebig *begrenztes* Zeitintervall vorausgesetzt wird, ohne zeitliche Randbedingungen einzuführen. Überraschend ist das darum, weil die Einsteinschen Gravitationsgleichungen, obwohl sie ein sehr kompliziertes, nicht-lineares System von Gleichungen bilden, durch sukzessive Integration auf die Lösung von linearen Gleichungen zurückgeführt werden können. Bei dieser Methode der sukzessiven Approximation erkennt man nun deutlich, daß man bei entsprechenden zeitlichen Anfangsbedingungen *ganz sicher* Lösungen der Gl. (1) herstellen kann. Die Konvergenzfrage kann in einem genügend eingeschränkten Zeitintervall noch bestimmt keine Rolle spielen. Es kann also nicht an der Struktur der Gleichungen selbst, sondern nur an

1) W. Alexandrow, *Ann. d. Phys.* **72**, S. 141 (1923).

2) Ch. Racine, *C. R.* **192**, S. 1533. 1931.

3) Ch. Racine, *C. R.* **193**, S. 1167. 1931.

der Frage der zeitlichen Randbedingungen liegen, wenn Eigenlösungen nicht auftreten sollen.

Bei dieser Sachlage erschien es mir nicht uninteressant, die Frage einer systematischen Untersuchung zu unterziehen. Die im folgenden befolgte Methode scheint in der Tat geeignet zu sein, das Problem in wesentlichen Zügen aufzuklären.

Wir denken uns durch die vierdimensionale Mannigfaltigkeit einen beliebigen „Querschnitt“ $t = 0$ gelegt, in Form einer dreidimensionalen „Fläche“, die wir als „Grundfläche“ oder auch „Grundebene“ bezeichnen wollen. Wir konstruieren die Orthogonal-Trajektorien dieser Fläche und charakterisieren die Punkte der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit dadurch, daß wir jeden Punkt mit Hilfe der durch ihn hindurchgehenden Trajektorie auf die dreidimensionale Grundebene projizieren und die drei Koordinaten (x, y, z) oder in homogener Schreibweise (x_1, x_2, x_3) des Projektionspunktes als räumliche Koordinaten unseres Punktes angeben, während als Zeitkoordinate t die Länge der Orthogonal-Trajektorie, gemessen von der Ebene bis zum fraglichen Punkt, gelten soll. In diesen Koordinaten erscheint das vierdimensionale Linienelement ds^2 in folgender Form:

$$(3) \quad ds^2 = dt^2 - g_{ik} dx_i dx_k,$$

wo im zweiten Term die Indizes nur von 1 bis 3 laufen. Die sechs g_{ik} sind Funktionen der drei räumlichen Variablen x_1, x_2, x_3 und der Zeit t . Um in einem lokalen Koordinatensystem die euklidischen Normalwerte $g_{ik} = \delta_{ik}$ einführen zu können, setzen wir als vierte homogene Koordinate

$$(4) \quad x_4 = it$$

und betrachten ds^2 mit dem umgekehrten Vorzeichen.

Wir beginnen mit der Grundebene $t = 0$ und betrachten die Metrik der Welt für die positive Zeithälfte $t > 0$. Wir können aber die ganze Betrachtung unverändert auch für negative Zeiten in Anwendung bringen und so die Metrik auch nach der anderen Seite hin fortsetzen.

Wir nehmen nun an, daß die Metrik des dreidimensionalen Querschnitts $t = 0$ voll vorgegeben sein soll. Ebenso soll auch die Metrik im benachbarten Querschnitt $t = \varepsilon$ vorgegeben sein. Das heißt also, es sollen die folgenden 12 Größen als Anfangsbedingungen vorgegeben sein:

$$(5) \quad (g_{ik})_0$$

$$(6) \quad \left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial t} \right)_0.$$

Die letzteren sechs Größen bilden offenbar die Komponenten eines symmetrischen Tensors zweiten Grades, wenn wir sie auf die dreidimensionale Grundlebene mit dem Maßtensor $(g_{ik})_0$ beziehen. Wir wollen dann setzen:

$$(7) \quad r_{ik} = \left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial t} \right)_0 = i \left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_4} \right)_0.$$

Die Einsteinschen Gravitationsgleichungen als Gleichungen zweiter Ordnung bestimmen die Metrik des nächstliegenden Querschnittes $x = 2\varepsilon$ und durch diese infinitesimale Konstruktion immer weiter fortschreitend, erkennen wir, daß die Metrik zu jedem späteren Zeitpunkt eindeutig bestimmt ist, wenn sie in zwei konsekutiven Querschnitten vorgegeben ist. Ja, wir benötigen dazu nicht einmal alle 10 Gleichungen $R_{ik} = 0$, es handelt sich ja nur um die Bestimmung von sechs Größen. Die Metrik des Querschnittes $t = 2\varepsilon$ zu bestimmen, heißt offenbar die Bestimmung der sechs Größen:

$$(8) \quad \left(\frac{\partial^2 g_{ik}}{\partial x_4^2} \right)_0.$$

Diese lassen sich nun unter alleiniger Benutzung der sechs räumlichen Komponenten von R_{ik} auf die gegebenen Randwerte zurückführen.

Es ist zweckmäßig, den Einsteinschen Krümmungstensor R_{ik} in einer Form in Anwendung zu bringen, auf die Verf. in einigen früheren Untersuchungen hingewiesen hat.¹⁾ Wir können nämlich setzen:

$$(9) \quad R_{ik} = K_{ik} + \frac{1}{2} (V_{i,k} + V_{k,i})$$

bei Einführung folgender Größen:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} K_{ik} &= \frac{1}{2} \Delta g_{ik} + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{i,\mu}}{\partial x_\nu} \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial g_{k,\mu}}{\partial x_\nu} \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x_i} \\ &\quad + \Gamma_{i\mu}^\nu \Gamma_{k\nu}^\mu \end{aligned} \right.$$

und

$$(11) \quad V_i = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} g^{ia}}{\partial x_a}.$$

Die Größen K_{ik} bilden keinen wirklichen Tensor, ebenso wie die Größen V_i keinen Vektor bilden. Es ist aber in (9) mit der Bezeichnung $V_{i,k}$ eine „kovariante Differentiation“ nach x_k gemeint, gebildet so, als wenn V_i ein Vektor wäre. Die Tatsache, daß V_i kein Vektor ist, kann man dazu benutzen, um das Koordinatensystem zu normieren, indem man für V_i einen

1) Ztschr. f. Phys. 44. S. 773. 1927; Gl. (5).

bestimmten Wert, z. B. Null, vorschreibt. Wir werden diese Normierung später benutzen, während unser gegenwärtig verwandtes Koordinatensystem schon durch seine geometrischen Eigenschaften charakterisiert ist.

Wir erkennen, daß durch die Anfangswerte (4) und (5) die Werte aller vier V_i zur Zeit $t = 0$ festgelegt sind, und zwar im ganzen Querschnitt $t = 0$, so daß auch die räumlichen Ableitungen $V_{i,k}$ mit $k = 1, 2, 3$ gegeben sind. Benutzen wir also nur die sechs räumlichen Komponenten i und $k = 1, 2, 3$ der Gleichungen (1), so können wir die Größen (7), d. h. also die Metrik in der konsekutiven Ebene $t = 2\varepsilon$, mit Hilfe der gegebenen Anfangswerte (5) und (6) bestimmen und durch sukzessive Weiterführung des Verfahrens die ganze Metrik in jedem späteren Zeitpunkt aufbauen.

Es müssen jedoch auch die restlichen vier Gleichungen $R_{i4} = 0$ befriedigt werden. Aus der Divergenzidentität des Riemannschen Krümmungstensors

$$\operatorname{div}(R_{ik} - \frac{1}{2} R g_{ik}) = 0$$

erkennen wir, daß die überschüssigen Gleichungen schon automatisch erfüllt sind, wenn sie nur zur Zeit $t = 0$ befriedigt sind. Wir haben deshalb als Anfangsbedingungen unseres Problems zum Vorschreiben der 12 Werte (5) und (6) noch die vier Bedingungen

$$(12) \quad (R_{i4})_0 = 0$$

hinzuzufügen. Diese Gleichungen geben nun tatsächlich vier einschränkende Bedingungen für die bis jetzt freien 12 Größen (5) und (6).

Wir wollen für die folgenden Betrachtungen, die sich auf die Grundebene allein beziehen, einfach g_{ik} an Stelle von $(g_{ik})_0$ schreiben und vereinbaren, daß alle allgemeinen Indizes nur von 1 bis 3 laufen sollen. Mit Rücksicht auf die allgemeine Invarianz wissen wir, daß die fraglichen Bedingungen nur in Form von Tensorgleichungen auftreten können, bezogen natürlich auf den Maßtensor g_{ik} der Grundebene. Es ist darum zweckmäßig, wenn wir uns in der Grundebene ein lokales Koordinatensystem eingeführt denken, in dem alle $g_{ik} = \delta_{ik}$ und alle $\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r} = 0$ sind. In diesem System erscheinen die drei Größen $(\frac{\partial V_i}{\partial x_4})_0$ in folgender Form:

$$(13) \quad i \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_4} \right)_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial r_{\alpha\alpha}}{\partial x_i} - \frac{\partial r_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}.$$

[Der Tensor τ_{ik} wurde durch Gl. (7) eingeführt.] Ferner ist V_4 ein Skalar, gegeben durch

$$(14) \quad i V_4 = \frac{1}{2} \tau_{\alpha\alpha}.$$

Betrachten wir nun die drei Größen K_{i4} , so erkennen wir, daß sie in unserem lokalen Koordinatensystem verschwinden. Die Gleichungen $R_{i4} = 0$ ergeben daher

$$(15) \quad \frac{\partial V_4}{\partial x_i} + \frac{\partial V_i}{\partial x_4} = 0$$

oder

$$(16) \quad \frac{\partial \tau_{i\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \tau_{\alpha\alpha}}{\partial x_i} = 0,$$

was wir allgemein kovariant folgendermaßen umzuschreiben haben:

$$(17) \quad \tau_{i,\alpha}^{\alpha} - \tau_{\alpha,i}^{\alpha} = 0$$

oder

$$(18) \quad \operatorname{div} (\tau_{ik} - \tau g_{ik}) = 0,$$

wobei wir die Skalare τ eingeführt haben durch Setzen von

$$(19) \quad \tau = \tau_{\alpha}^{\alpha}.$$

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Gleichung $R_{44} = 0$. Hier haben wir vorerst

$$(20) \quad V_{4,4} = \frac{\partial V_4}{\partial x_4} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 g_{\alpha\alpha}}{\partial x_4^2} - \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_4} \right)^2 \right].$$

Ferner ergibt sich für K_{44} :

$$(21) \quad K_{44} = \begin{bmatrix} \alpha & 4 \\ \beta & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta & 4 \\ \alpha & \end{bmatrix} = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_4} \right)^2$$

und die ganze Gleichung wird

$$(22) \quad \frac{\partial^2 g_{\alpha\alpha}}{\partial x_4^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_4} \right)^2 = 0.$$

Nun sind aber die drei Größen $\frac{\partial^2 g_{\alpha\alpha}}{\partial x_4^2}$ schon vorher durch die Gleichungen $R_{\alpha\alpha}$ festgelegt worden. Wir können die Summe $R_{\alpha\alpha}$ bilden und dabei die Glieder separieren, die sich auf die Metrik der Grundebene *allein* beziehen. Diese ergeben offenbar die skalare (dreidimensionale) Krümmung der Grundebene, wir wollen sie mit \bar{R} bezeichnen. Die Gleichung läßt sich dann in folgender Form schreiben:

$$(23) \quad \bar{R} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_{\alpha\alpha}}{\partial x_4^2} + 2 \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ 4 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha & 4 \\ \beta & \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \alpha & \alpha \\ 4 & \end{bmatrix} V_4 = 0$$

oder

$$(24) \quad \bar{R} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_{\alpha\alpha}}{\partial x_4^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_4} \right)^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{\partial g_{\alpha\alpha}}{\partial x_4} \right]^2 = 0.$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (22) ergibt das folgende skalare Beziehung, indem wir gleich in ein allgemeines Koordinatensystem übergehen und x_4 durch die reelle Zeit t ersetzen:

$$(25) \quad 4R + \tau_{\alpha\beta} \tau^{\alpha\beta} - \tau^2 = 0.$$

Wir erkennen also, daß die Metriken der beiden konsekutiven Ebenen nicht willkürlich vorgeschrieben werden können, es muß zwischen ihnen eine *vektorielle* und eine *skalare* Beziehung eingehalten sein. Die Metrik der Grundfläche ist noch frei wählbar, die Metrik der konsekutiven Ebene ist aber schon eingeschränkt. Es handelt sich dabei nicht in vollem Maße um eine Einschränkung in der *geometrischen* Beschaffenheit. Denn auch die Frage des *Aneinanderfügens* der beiden Flächen muß berücksichtigt werden. Es entspricht dies einer infinitesimalen *Koordinatentransformation* in der zweiten Ebene. Eine solche kann durch die Form

$$(26) \quad \tau_{ik} = \varphi_{i,k} + \varphi_{k,i}$$

charakterisiert werden¹⁾, mit dem freien Vektor φ_i . Wir können die Freiheit dieses Vektors dazu benutzen, um durch Hinzufügen einer solchen „scheinbaren Verbiegung“ die vektorielle Bedingung (18) zu befriedigen. Eine wirkliche Einschränkung liegt aber in der zusätzlichen skalaren Bedingung (25), da die Freiheit der Koordinatenwahl nur *drei* Bedingungen zu erfüllen gestattet, tatsächlich aber *vier* Gleichungen in jedem Punkt zu befriedigen sind. Es ist also in jedem Punkt der Grundfläche eine *skalare Kopplung* da zwischen den Geometrien der beiden benachbarten Flächen. Die Zahl der Freiheitsgrade im Vorschreiben der Geometrie der konsekutiven Ebene wird dadurch um eins *vermindert*.

Dieses Resultat läßt uns unmittelbar erkennen, weshalb z. B. im Dreidimensionalen die Gleichungen $R_{ik} = 0$ notwendigerweise zur euklidischen Metrik führen.²⁾ Die beliebig gegebene gekrümmte Geometrie der Grundebene können wir immer auf einer krummen Fläche des dreidimensionalen euklidischen Raumes realisiert denken. Ferner ist die Geometrie einer zweidimensionalen Fläche nur durch *einen* Freiheitsgrad charakterisiert. Dieser Freiheitsgrad geht durch die skalare Bedingung verloren, so daß die konsekutive Ebene eine *eindeutige* Bestimmtheit erlangt. Da aber die euklidische Metrik

1) Vgl. Ztschr. f. Phys. 31. S. 112. 1925; Gl. (30).

2) Was hier schon aus der Äquivalenz von R_{ik} und $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ folgt.

sicher eine *mögliche* Lösung ist, so ist sie demnach die *einzige* Lösung. Ähnlich liegen die Verhältnisse im Vierdimensionalen, wenn wir eine *kugelsymmetrische* Lösung verlangen. Die Geometrie einer solchen Lösung ist ebenfalls nur durch *einen* Freiheitsgrad charakterisiert, wenn wir einen Querschnitt $t = \text{const}$ betrachten. Dieser Freiheitsgrad geht durch die skalare Bedingung verloren, so daß die konsekutive Ebene wiederum eindeutige Bestimmtheit erlangt.

Wir sehen aber jetzt deutlich, daß es sich hier um einen *Spezialfall* handelt. Denn erstens kann schon die Metrik der Grundebene so vorgeschrieben werden, daß es unmöglich ist, sie auf einer krummen Fläche des vierdimensionalen euklidischen Raumes darzustellen. Zweitens, selbst *wenn* wir von einer euklidischen Ebene ausgehen, braucht die konsekutive Ebene nicht notwendigerweise euklidisch zu sein. Wir haben drei Freiheitsgrade im Vorschreiben der Geometrie und nur *einer* geht verloren, es bleiben also immerhin noch *zwei* Freiheiten in jedem Punkt. So erkennen wir, daß wir ganz bestimmt zu regulären Lösungen der Gleichungen $R_{ik} = 0$ gelangen können, die nicht-euklidisch sind.

Wir fragen, ob die hier betrachtete infinitesimale Konstruktion, die auf der sukzessiven Bestimmung der Metriken der aufeinanderfolgenden Ebenen beruhte, nicht auch durch ein *endliches* Integrationsverfahren ersetzt werden kann. Ein solches ist in der Tat möglich, und zwar nach folgender Methode: Wir vereinbaren, daß unsere Indizes wieder durch alle Werte von 1 bis 4 laufen sollen. Da wir aber auch Indizes benötigen, die nur von 1 bis 3 laufen, wollen wir solche durch *Unterstreichen* kenntlich machen. Wir denken uns nun unser Koordinatensystem so normiert, daß die vektorielle Größe V_i überall verschwinden soll:

$$(27) \quad V_i = 0.$$

In diesem System gehen die Gravitationsgl. (1), wie wir aus (9) unmittelbar erkennen, über in die Gleichungen

$$(28) \quad K_{ik} = 0,$$

die wir in unseren Betrachtungen zugrunde legen. Als Folge der Divergenzidentität des Krümmungstensors R_{ik} ergibt sich für V_i die folgende Differentialgleichung, falls (28) erfüllt ist:

$$(29) \quad \Delta V_i = 0,$$

wo Δ den kovariant gebildeten Laplaceschen Operator bedeuten soll. Aus dieser Gleichung erkennen wir, daß V_i sicher-

lich zu jeder späteren Zeit verschwindet, wenn nur zur Zeit $t = 0$

$$(30a) \quad V_i = 0,$$

$$(30b) \quad \frac{\partial V_i}{\partial t} = 0$$

ist. Wir haben darum als Anfangsbedingungen, daß wir alle $10(g_{ik})_0$ und die $10\left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial t}\right)_0 = \tau_{ik}$ vorschreiben können, jedoch unter Berücksichtigung der acht Bedingungen (30).

Wir denken uns die 10 Randwerte g_{ik} der Grundebene so vorgeschrieben, daß erstens

$$(31) \quad g_{i4} = 0, \quad g_{44} = 1$$

sei, ferner, daß das Koordinatensystem der Grundebene selbst so normiert ist, daß der in ihr gebildete Vektor V_i verschwindet. Es sei also:

$$(32) \quad \frac{\partial \sqrt{g} g^{i\alpha}}{\partial x_\alpha} = 0.$$

Die Forderung (30a) gibt nun

$$(33) \quad \begin{cases} \tau_{i4} = 0 \\ \frac{1}{2} \tau - \tau_{44} = 0 \quad (\tau = \tau_\alpha^\alpha). \end{cases}$$

Zum Aufstellen der Forderung (30b) müssen wir erst die vier zweiten Ableitungen

$$(34) \quad \frac{\partial^2 \sqrt{g} g^{i4}}{\partial x_\alpha^2},$$

die in dieser Forderung auftreten, mit Hilfe der Gleichungen $K_{ik} = 0$ eliminieren. Hierzu dienen uns die folgenden Formeln, die aus den Gl. (10) und (11) einer älteren Arbeit¹⁾ unmittelbar entnommen werden können:

$$(35) \quad \frac{\partial^2 g^{i4}}{\partial x_\alpha^2} = -A_3 g^{i4} + 2 \Gamma_{\alpha\mu}^i \Gamma_{\beta\nu}^4 g^{\alpha\beta} g^{\mu\nu}.$$

$$(36) \quad \bar{R} + \frac{\partial^2 \lg \sqrt{g}}{\partial x_\alpha^2} - \frac{1}{4} \tau_{\alpha\beta} \tau^{\alpha\beta} + \frac{1}{4} \tau_{44}^2 = 0.$$

A_3 ist hier gesetzt für den dreidimensionalen skalaren Laplaceschen Operator $g^{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$, während \bar{R} wieder die ska-

1) Phys. Ztschr. 23. S. 537. 1922.

lare Krümmung der Grundebene bedeutet. Unter Benutzung dieser Formeln ergibt sich als Ausdruck der Bedingung (30b):

$$(37) \quad \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} x^i{}_{,a}}{\partial x_a} - \frac{1}{2} \frac{\partial \tau}{\partial x_a} g^a{}_i + \Gamma^i{}_{a\beta} \tau^a{}_{\beta} = 0.$$

$$(38) \quad \bar{R} + \frac{3}{4} \tau^2_{44} - \tau \tau_{44} + \frac{1}{4} \tau^2 + \frac{1}{4} \tau_{a\beta} \tau^a{}_{\beta} = 0.$$

Führen wir noch die Größe

$$(39) \quad \bar{\tau} = \tau^a{}_{\underline{a}}$$

ein und berücksichtigen, daß infolge der zweiten Gl. (33)

$$(40) \quad \tau_{44} = \bar{\tau} = \frac{1}{2} \tau$$

ist, so erkennen wir, daß sich die Gl. (37) auch in folgender kovarianter Form schreiben läßt:

$$(41) \quad \tau^a{}_{i,\underline{a}} - \bar{\tau}_i = 0,$$

während die skalare Bedingung (38) in folgender Form erscheint:

$$(42) \quad \bar{R} + \frac{1}{4} \tau_{a\beta} \tau^a{}_{\beta} - \frac{1}{4} \bar{\tau}^2 = 0.$$

Wir erhalten auf diesem Wege vollständig unsere früheren Bedingungen (18) und (25) zurück, die wir ursprünglich aus einem ganz anders normierten Koordinatensystem abgeleitet haben.

Die Lösung der Gravitationsgleichungen bei den gegebenen Anfangsbedingungen ist nunmehr äquivalent mit der Lösung der Gl. (28). Die Lösung dieser Gleichungen kann durch sukzessive Integration geschehen unter Anwendung eines Verfahrens, das Verf. in einer älteren Arbeit¹⁾ angegeben hat. Wir denken uns die vorgegebenen Randwerte g_{ik} als von den euklidischen Normalwerten nicht zu stark abweichend und setzen:

$$(43) \quad (g_{ik})_0 = \delta_{ik} + p_{ik}.$$

Nun versehen wir p_{ik} mit einem variablen Parameter λ , indem wir schreiben:

$$(44) \quad (g_{ik})_0 = \delta_{ik} + \lambda p_{ik}$$

und das Ergebnis schließlich nur für $\lambda = 1$ in Betracht ziehen.

1) Ztschr. f. Phys. 13. S. 7. 1923.

Ebenso verstehen wir die vorgegebenen Ableitungen von g_{ik} mit diesem Faktor:

$$(45) \quad \left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial t} \right)_0 = \tau_{ik} = \lambda q_{ik}.$$

Wir nehmen nun im ganzen zu betrachtenden vierdimensionalen Gebiet eine Reihenentwicklung der g_{ik} nach diesem Parameter λ vor:

$$(46) \quad g_{ik} = \delta_{ik} + \lambda g_{ik}^{(1)} + \lambda^2 g_{ik}^{(2)} + \dots \lambda^n g_{ik}^{(n)} + \dots$$

Das Einführen dieser Reihe in die Gl. (28) ergibt für jede Stufe der Näherung eine Gleichung von der Form

$$(47) \quad \Delta_0 g_{ik}^{(n)} = \varrho_{ik}^{(n-1)},$$

wo $\varrho_{ik}^{(n-1)}$ nur aus Näherungsgrößen bis höchstens $(n-1)$ ter Ordnung aufgebaut ist. Δ_0 bedeutet den Wellenoperator des euklidischen Raumes:

$$(48) \quad \Delta_0 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2}.$$

Lassen wir vorerst die erste Näherung beiseite. Für jede weitere Näherung haben wir die inhomogene Wellengleichung zu lösen mit gegebener rechter Seite. Und zwar sind dabei die homogenen Randbedingungen

$$(49) \quad (g_{ik}^{(n)})_0 = 0 \quad \left(\frac{\partial g_{ik}^{(n)}}{\partial t} \right)_0 = 0$$

vorgeschrieben. Die Lösung dieses Problems wird bekanntlich mit Hilfe des „retardierten Potentials“ als Greensche Funktion gewonnen.

Die einzige Ausnahme bildet die *erste Näherung*. Hier haben wir nämlich die *homogene* Gleichung zu lösen:

$$(50) \quad \Delta_0 g_{ik}^{(1)} = 0$$

mit vorgegebenen *inhomogenen* Randbedingungen:

$$(51) \quad \begin{cases} (g_{ik}^{(1)})_0 = p_{ik} \\ \left(\frac{\partial g_{ik}^{(1)}}{\partial t} \right)_0 = q_{ik}. \end{cases}$$

Hätten wir hingegen die Gravitationsgleichungen zu lösen mit vorgegebener *Materie* T_{ik} , so würden wir an Stelle der Randbedingungen nun diese Materie mit dem variablen Faktor λ versehen und im übrigen dasselbe Verfahren anwenden, wie das in der zuletzt zitierten Arbeit geschehen ist. Der einzige

Unterschied liegt in der *ersten Näherung*. Wir haben nämlich dann auch in der ersten Näherung die inhomogene Gleichung¹⁾

$$(52) \quad \Delta_0 g_{ik}^{(1)} = T_{ik}$$

mit den homogenen Randbedingungen (49).

Der ganze Unterschied zwischen dem metrischen Feld erzeugt durch eine Eigenlösung und dem metrischen Feld erzeugt durch Materie, liegt also in der *ersten Näherung*, wo einmal eine *homogene* Gleichung mit *inhomogenen* Randbedingungen, das andere Mal eine *inhomogene* Gleichung mit *homogenen* Randbedingungen auftritt. Diese beiden Probleme sind nun aber nach einem von Hilbert stammenden Gedanken *äquivalent*. Wir können die Lösung der homogenen Gleichung mit inhomogenen Randbedingungen zurückführen auf die Lösung der inhomogenen Gleichung mit homogenen Randbedingungen.²⁾ Zu diesem Zwecke führen wir eine Hilfsfunktion u_{ik} ein, indem wir setzen:

$$(53) \quad g_{ik}^{(1)} = u_{ik} + \gamma_{ik}^{(1)}.$$

Die Hilfsfunktion hat nur die Aufgabe, den Randbedingungen zu genügen, sie ist sonst, mit Ausnahme der allgemeinen Stetigkeitsforderungen, der auch g_{ik} zu genügen hat (Stetigkeit der Funktion und der ersten Ableitungen), nicht eingeschränkt und kann nach beliebig kurzer Zeit auf Null fallen. Für γ_{ik} erhalten wir nunmehr eine *inhomogene* Gleichung, jedoch mit *homogenen* Randbedingungen. Daraus erkennen wir, daß das Feld der Eigenlösung tatsächlich prinzipiell gar nicht von einem durch Materie erzeugten Feld verschieden ist. Diese Materie muß allerdings *Dipolcharakter* haben, da die scheinbare Materie, erzeugt durch die Hilfsfunktion u_{ik} , nach kurzer Zeit wieder verschwindet, was mit Rücksicht auf die Erhaltungssätze nur bei der Bewegung eines Dipols möglich ist. Das ändert aber nichts an der Tatsache, daß Eigenlösungen wirklich möglich sind und daß diese sogar, so weit wir es bis jetzt überblicken können, in ihrer Struktur von den durch Materie erzeugten Feldern gar nicht verschieden sind.

Der charakteristische Unterschied tritt erst zum Vorschein, wenn wir unsere Lösung auch nach *negativen* Zeiten hin fort-

1) Wir denken uns, daß dieses T_{ik} nicht vollständig dem üblichen Materietensor entspricht, sondern der Größe $T_{ik} - \frac{1}{2} T g_{ik}$, die unmittelbar dem R_{ik} proportional ist.

2) Vgl. R. Courant u. D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik I*, Berlin, J. Springer 1924, S. 222.

setzen. Wir können natürlich durch Umkehrung der Zeitachse unsere ganze Betrachtung unverändert auch auf negative Zeiten übertragen. Wieder ersetzen wir das inhomogene Randwertproblem der homogenen Differentialgleichung durch die inhomogene Differentialgleichung mit homogenen Randbedingungen. Die Lösung wird wieder durch das retardierte Potential als Green'sche Funktion geleitet. Dieses retardierte Potential ist aber von der normalen Ablauffrichtung der Zeit aus betrachtet ein *avanciertes* Potential. Und hier liegt der charakteristische Unterschied, verglichen mit den Gravitationsfeldern erzeugt durch Materie. Denken wir uns die Metrik der Grundebene und der konsekutiven Ebene im allgemeinen als euklidisch vorgegeben, mit Ausnahme eines kleinen deformierten Bereiches. Die Lösung nach positiven Zeiten hin sieht so aus, daß von der Störungsstelle aus die Deformation der Metrik sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, ganz ähnlich, als wäre die Störung durch Materie hervorgerufen. Betrachten wir aber jetzt das metrische Feld in Zeiten, die *vor* dem Zeitmoment $t = 0$ liegen. Wir beobachten, daß die Störung sich auf einer Kugelwelle mit Lichtgeschwindigkeit nach der Störungsstelle zu *zusammenzieht*. Bei der Störung des metrischen Feldes durch *Materie* gibt es diese sich kontrahierende Welle nicht. Das avancierte Potential tritt tatsächlich in der Natur nirgends in Erscheinung, obwohl wir den tieferen Grund für sein Fehlen nicht verstehen können. Es liegt offenbar an den noch unbekannten Zusammenhangsverhältnissen der Welt im großen, welche wir durch zeitliche Randbedingungen zu ersetzen pflegen, die eine *Irreversibilität* der Strahlungsvorgänge garantieren und das avancierte Potential ausschließen. Diese *Irreversibilität in der Zeit*, die durch die Zusammenhangsverhältnisse der Welt im großen erzeugt werden ¹⁾, ist der tatsächliche Grund für das Nichtauftreten der Eigenlösungen der Gleichungen $R_{ik} = 0$.

1) Die Reversibilität der euklidischen Welt ist in gewisser Beziehung „*labil*“. Betrachten wir nämlich die kosmologischen Gleichungen mit zeitlich veränderlichem Krümmungsradius, so wird durch die einseitige Expansion des Krümmungsradius ein Grund für das Ausscheiden des avancierten Potentials gegeben. Eine wirklich befriedigende Lösung des Problems ist aber damit nicht gewonnen, da unser Naturverstehen sich mit einem einseitigen Ablauf in der Zeit, verbunden mit einem „Anfang“ der Welt, nicht abfinden kann. *Pulsiert* der Krümmungsradius in großen Perioden, so haben wir wieder *periodische* Randbedingungen, die ein Ausschließen des avancierten Potentials unverständlich machen. Die Irreversibilität der Strahlungsvorgänge ist ein Rätsel, dessen Aufhellung bei unseren heutigen Einsichten in die Zusammenhänge der Natur nicht möglich ist.

Diese Eigenlösungen haben nämlich einen *reversiblen* Charakter. Solange wir nur *endliche* Zeitintervalle in Betracht ziehen und keine Randbedingungen einführen, die eine Bevorzugung der einen Zeitrichtung zur Folge haben, ist es unmöglich, die Eigenlösungen der Gleichungen $R_{ik} = 0$ auszuschließen. Wir haben damit entschieden, daß die Nichtexistenz von regulären Lösungen der Gleichungen $R_{ik} = 0$ keine Konsequenz der *Struktur* dieser Gleichungen ist, sondern allein eine Folge der zeitlichen *Randbedingungen*, die im Universum herrschen, die ihrerseits eine Folge der für uns unbekannten Zusammenhangsverhältnisse im großen sind.

Es möge noch bemerkt werden, daß die Eigenlösungen der *Maxwellschen Gleichungen* einen ganz ähnlichen Charakter haben, wie die hier analysierten Eigenlösungen der Einsteinschen Gravitationsgleichungen. Nur die *monochromatischen stehenden Wellen*, die von den Maxwellschen Gleichungen zugelassen werden, scheinen kein Analogon zu haben, da es mit einer solchen Lösung als erster Approximation nicht möglich ist, die Randbedingungen im räumlich Unendlichen zu befriedigen.

Zusammenfassung

Es wird die Frage untersucht, ob die homogenen Gravitationsgleichungen $R_{ik} = 0$ überall reguläre Lösungen besitzen können außer der Triviallösung der euklidischen Metrik, ob also eine gekrümmte Metrik auch schon ohne jede Materie erzeugt werden kann. Und wenn ja, worin sich eine solche Metrik von der durch Materie erzeugten unterscheidet.

Es wird eine Schnittbetrachtung durchgeführt, die zeigt, daß in zwei konsekutiven parallelen Querschnitten der Welt die Metriken nicht frei vorgeschrieben werden können infolge Bestehens der Gravitationsgleichungen, obwohl diese von zweiter Ordnung sind. Es muß in jedem Punkt eine vektorielle und eine skalare Bedingung eingehalten werden. Die vektorielle Bedingung legt nur das Koordinatensystem der zweiten Ebene fest, die skalare Bedingung bedeutet hingegen eine wirkliche geometrische Einschränkung. Das ist der Grund für die Nichtexistenz von kugelsymmetrischen Eigenlösungen, die nur *einen* Freiheitsgrad zur Verfügung haben, der durch die skalare Bedingung verlorengeht.

Lösungen allgemeineren Symmetriecharakters sind hingegen in der Tat möglich. Sie unterscheiden sich, sofern wir begrenzte Zeitintervalle in Betracht ziehen, in ihrer Struktur durchaus nicht von den durch dipolartige Materie

erzeugten Feldern. Der Unterschied erscheint erst bei der Betrachtung von beliebig ausgedehnten Zeitintervallen. Die Eigenlösungen werden nämlich durch eine sich kontrahierende und dann expandierende Kugelwelle erzeugt, während die durch Materie hervorgerufenen Störungen einen zeitlichen *Anfang* haben, da die einlaufende Welle fehlt. Nur die tatsächliche *Irreversibilität* in der Zeitrichtung, das Nichtvorhandensein einlaufender Wellen ist der Grund für das Nichtauftreten von nicht durch Materie erzeugten Krümmungen.

Die Nichtexistenz der Eigenlösungen der Gleichungen $R_{ik} = 0$ ist somit nicht in der *Struktur* dieser Gleichungen begründet, sondern nur eine Folge der im Universum bestehenden *Randbedingungen*.

Purdue University, Dept. of Math., Januar 1932.

(Eingegangen 15. Februar 1932)

Erwiderung
auf die Bemerkungen des Herrn M. Wien¹⁾
zu meinem Aufsatz
„Über die Permeabilität bei Hochfrequenz“
Von W. Arkadiew

In der Antwort auf meine Bemerkungen²⁾ zu den Arbeiten von Michels und Wien³⁾ ist Wien zum Teil mit meinen Erwägungen einverstanden. Wien erkennt jetzt selbst die Vorteile der Berechnung mit komplexer Permeabilität $\mu - i\rho'$ an (vgl. S. 424) und läßt jetzt die Konstanz der elektrischen Leitfähigkeit in oberen Schichten von Metallen zu, die bei Hertzschen Wellen auf den Wechselstromwiderstand einen Einfluß haben (S. 427).

Leider aber stoßen meine Ausführungen zum Teil auf den Widerspruch von Wien, was ich um so mehr bedaure, als ich seine Arbeiten immer hoch schätze und ihnen manche Anregung zu weiteren Forschungen verdanke.

Bei der Besprechung der Einwendungen von Wien beschränke ich mich nur auf quantitativ begründete Hinweise tatsächlichen Charakters, um nur objektives Material dem Urteil des Lesers zu unterbreiten. Darum will ich gleichfalls nicht weiter seine Erwägungen erörtern, deren Mißverständnis er selbst in seiner „Berichtigung“⁴⁾ rechtzeitig anerkannt hat.

1. Ich wende mich jetzt zur S. 423 seiner Bemerkung, wo er in dem von mir erwähnten möglichen Einfluß auf die

1) M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] **11.** S. 423. 1931.

2) W. Arkadiew, *Ann. d. Phys.* [5] **11.** S. 406. 1931.

3) R. Michels, *Ann. d. Phys.* [5] **8.** S. 877. 1931; M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] **8.** S. 899. 1931.

4) M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] **11.** S. 736. 1931. — *Anmerkung bei der Korrektur:* In seiner letzten Mitteilung (*Phys. Ztschr.* **33.** S. 173. 1932) sagt jetzt Hr. Wien folgendes: „Bei Niederfrequenzen bis 500 Hz war bei weichem Eisen qualitativ ein deutlicher Abfall der Permeabilität merklich. Vgl. z. B. M. Wien, *Wied. Ann.* **66.** S. 859. 1898“. Daraus ist zu ersehen, daß Hr. Wien jetzt die Richtigkeit seiner alten Beobachtungen wieder anerkennt, die er bei einer Diskussion in Jena im Sommer 1928 verneinte und bei dieser Verneinung bis zur letzten Zeit beharrte. Weiter erkennt er in dieser Mitteilung jetzt selbst den von der Oberflächenschicht unabhängigen Abfall der Permeabilität auch in dem Gebiete der Hochfrequenz an, was er mit seiner Fig. 5 (*Phys. Ztschr.* a. a. O.) veranschaulicht.

Michelschen Messungen der mechanischen Spannung der Drähte auch für meine eigenen Resultate von 1911 eine Erklärung zu finden versucht.

Es ist zweifellos, daß die Michelschen Messungen bei der Berücksichtigung dieses Faktors an Begründung und Trifftigkeit gewinnen würden. Was jedoch meine Beobachtungen der selektiven magnetischen Absorption in dem Gebiete der Wellenlängen von 1,3—10 cm anbetrifft, so sind sie bisher leider von niemand wiederholt. Die Tatsache aber der Existenz der selektiven magnetischen Absorption ist von Gans und Loyarte¹⁾ durch die Messungen in etwas längeren Wellen bestätigt. Ich sagte nicht, daß die von mir damals erhaltenen Anomalien durch verschiedene Spannung der Drähte erklärt werden können, wie es Wien im Versehen aus meiner Bemerkung gefolgert hat. Es wäre seltsam, wenn ich in einem und demselben Aufsatz an einer Stelle meine Ergebnisse verwerfen und an der anderen sie als Gegenstand einer Bezugnahme mit zahlreichen numerischen Angaben anführen sollte; vgl. weiter Punkt 6.

2. Die magnetische Leitfähigkeit $\varrho = \frac{Q}{TH}$ ist ein Ausdruck der Hysteresewärme Q , der Wärme der magnetischen Nachwirkung, oder, bei zentimeterlangen Wellen, der verstärkten Reibung infolge der Resonanz der magnetischen Zentren; darum ist es irrtümlich zu glauben, daß sie „nicht mehr durch die innere Natur des Ferromagnetikums bedingt“ sei (S. 424).

3. Wien schreibt (S. 424), daß ich das Resultat seines Versuches, die Änderung von μ_k mit der Oberflächentheorie zu erklären, nicht ganz richtig wiedergebe, wenn ich in bezug auf das elektrolytische und das russische Eisen sage (S. 412—413):

„In einem Falle gelingt ihm das zu erreichen, in einem anderen aber ergibt der Versuch statt einer Verminderung von μ_k eine Vergrößerung zu den kürzeren Wellen (Fig. 1 der Arbeit von Wien).“ Die Versuchswerte von μ_k für von 1270 bis 416 cm abnehmende λ sind folgende (Spalte μ_k der Tab. 8 von Michels, „Russischer Draht“):

104, 104, 106, 102, 108, 105, 106, 110, 106, 107.

Der theoretisch von Wien erhaltene Verlauf von 14—3,5 m war aber

107, 105, 102.

[Tabelle „Russisches Eisen“.]²⁾ Jeder kann danach beurteilen,

1) R. Gans, Ann. d. Phys. [4] 64. S. 209. 1921; 66. S. 429. 1921.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 903. 1931.

ob „die Michelsschen Beobachtungen durch die Theorie ... gut darstellbar“¹⁾ sind, oder ob ich die Tatsache richtig aufgefaßt und wiedergegeben habe.

4. Auf S. 426 nimmt Wien stillschweigend an, daß der Vorgang der Magnetisierung in Zehnmillionstel der Sekunde derselbe bleibt, wie in sich stufenweise variierenden konstanten Feldern. Indessen stellt gerade dieses Verhalten des Eisens den fraglichen Gegenstand der vorhandenen Untersuchungen vor. Manches neue Material dazu versuche ich in meinen letzten Arbeiten zu gewinnen.²⁾

5. Ich bin ganz mit Wien einverstanden, daß die Oberflächenschicht in optischen Erscheinungen eine große Rolle spielt, doch haben wir bei dem Eindringen der Hertzschen Wellen in Metall ganz andere quantitative Verhältnisse und die Eindringtiefe nicht nur Hertzscher, sondern auch Rubenscher Wellen kann nicht der optischen gleichgestellt werden.

In meinen Bemerkungen habe ich die richtige Eindringtiefe der genannten Wellen bereits angeführt; jetzt gestatte ich mir, die Diskrepanz mit den Angaben von Wien zu besprechen.

Auf S. 427 sagt Wien: „Bei welcher Frequenz und Schichtdicke der Abfall von μ auf den Wert 1 erfolgt, ist natürlich schwer zu beurteilen. . . . Wenn man . . . extrapolieren will . . . , so käme man bei Eisen etwa auf eine Wellenlänge von 0,5 cm, was einer Eindringtiefe von etwa $7 \cdot 10^{-6}$ cm entspräche“.

Hier berechnet Wien die Eindringtiefe z' der Wellen in die Oberflächenschicht, wo der Vorgang der Stromleitung sich abspielt; aus dem Angeführten folgt, daß er für diese Schicht nimmt:

$$\begin{aligned} \text{Leitfähigkeit } \sigma &= \text{derjenigen des Eisens,} \\ \text{Permeabilität } \mu &= 1, \\ \text{Wellenlänge } \lambda &= 0,5 \text{ cm;} \end{aligned}$$

er findet

$$z' = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

In Wirklichkeit aber, falls wir die gut bekannte Formel³⁾ für die Tiefe z' anwenden:

$$z' = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\sigma T}},$$

wo die Amplitude auf den e -ten Teil sinkt, erhalten wir bei

1) M. Wien, *Ann. d. Phys.* [5] 8. S. 903. 1931.

2) W. Arkadijew, *Ztschr. f. Phys.* 72. S. 116. 1931; 74. S. 396. 1932.

3) Vgl. z. B. M. Abraham, *Theorie der Elektrizität* 1. S. 281. 1923.

den erwähnten Bedingungen ($\sigma = 10^{-4}$ EME. = $9 \cdot 10^{16}$ ESE.)

$$z' = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm,}$$

einen Wert, der noch fast 10 mal größer ist als der von Wien berechnete, welchen er im Vergleich mit der optischen Schicht schon zu groß und für seine Oberflächentheorie schon ungünstig findet. In meinem vorigen Artikel habe ich für den Fall eines intuitiven Mißtrauens gegen die große Magnetisierbarkeit der äußeren Drahtoberschicht anstatt der Oberflächenhypothese eine reellere Hypothese vom Einfluß der Längsritzen vorgeschlagen.¹⁾

6. Indem Wien sich auf die Schwierigkeiten der Arbeit mit kurzen Wellen im allgemeinen bezieht, spricht er in seinem letzten Artikel S. 423 und 427 beweislos seine Meinung aus über die Unsicherheit meiner Messungen von ferromagnetischen Eigenschaften für Wellen von 1,27—72,7 cm Länge, die ich 1908—1911 durchgeführt hatte.²⁾

Zur Prüfung der Genauigkeit meiner damaligen Messungen an Eisen-, Stahl- und Nickeldrähten und um die Zuverlässigkeit der Anwendung der Theorie von Mie³⁾ zu bestätigen, hatte ich damals die Beobachtungen auch an unmagnetischen Drähten unternommen. Der Sicherheitsgrad meiner Ergebnisse kann aus der Übereinstimmung einzelner Messungen miteinander und ihrer Übereinstimmung mit den theoretischen Werten abgeschätzt werden.

Den regelmäßigen Verlauf des Absorptionskoeffizienten für unmagnetische und magnetische Drähte kann man aus folgender Tabelle ersehen, wo die Werte $10^4 \gamma$ für den konstanten Drahtabstand $a = 1,7$ mm umgerechnet sind.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Besonders ungünstig für die Wiensche Oberflächentheorie sind die Angaben seiner eigenen letzten Mitteilung in der Phys. Ztschr. Sie stellen die Konstanz der Anfangspermeabilität fest ($\mu > 100$) zwischen $\lambda = 3400$ m und $\lambda = 31$ m, vgl. Fig. 5 seiner Mitteilung. Die Dicke z' der leitenden Schicht wird daraus mit der hier angeführten Formel, wo nun σT durch $\mu \sigma T$ zu ersetzen ist, gleich $400 \cdot 10^{-5}$ cm und bzw. $40 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet; die Angaben seiner Fig. 2 stellen gleichfalls eine unveränderliche und große μ ($\mu > 100$) zwischen $z' = 30 \cdot 10^{-5}$ cm $z' = 10 \cdot 10^{-5}$ cm dar, ($20 \text{ m} > \lambda > 2 \text{ m}$); die Konstanz der Anfangspermeabilität spricht hier für eine gleich gute Magnetisierbarkeit der Schichten ganz verschiedener Dicke. Wir sehen außerdem, daß wir mit den 2 m langen Wellen zu den Schichtstärken gelangen ($10 \cdot 10^{-5}$ cm); die denen für $\lambda = 0,5$ cm ($6,5 \cdot 10^{-5}$ cm) beinahe gleich sind und die Hr. Wien als vollständig unmagnetisch zu betrachten versucht.

2) In deutscher Sprache veröffentlicht: Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914; 58. S. 105. 1919.

3) Gustav Mie, Ann. d. Phys. [4] 2. S. 201. 1900.

Tabelle 1

Material	2 R mm	1,31 cm	2,31 cm	4,82 cm	10,63 cm	23,8 cm	72,7 cm
Neusilberdraht, beob.	0,10	248	192	127	92	—	—
„ ber.	0,10	240	185	128	88	—	—
Eisendraht, geglüht	0,20	199	275	285	238	—	—
„ ungeglüht	0,20	193	250	260	221	160	108
Nickeldraht	0,20	82	80	77,5	48,5	—	—
„	0,053	—	252	270	270	224	166

In der analogen Tab. 2 meines vorhergehenden Aufsatzes beziehen sich nicht alle Angaben auf den Drahtabstand von 1,7 mm und sind zum Teil versehentlich angeführt, ohne aber irgendwelchen Einfluß auf die dort durchgeführten Betrachtungen auszuüben. Aus der Tab. 8 der früheren Arbeit¹⁾ ist ersichtlich, daß meine Beobachtungen mit einem wahrscheinlichen Fehler von höchstens 3 Proz. bei den kürzesten und 1 Proz. bei längeren Wellen durchgeführt sind. Die hier angeführte Tabelle lehrt, daß der charakteristische Abfall des Absorptionskoeffizienten in ferromagnetischen Drähten von $\lambda = 4,82$ cm zu den kürzeren Wellen von 6,7 Proz. bis zu 50 Proz. beträgt. Einen analogen Abfall beobachteten Gans und Loyarte a. a. O.

Ebenso kann man die von mir berechneten Werte der Permeabilität in den Grenzen von einigen Prozenten als sehr wahrscheinlich ansehen. Den Grad der Sicherheit meines Messungen der Reflexion Hertzscher Wellen an Drähten von 1908 ersieht man aus der Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit den Werten der vorhergehenden Messungen, vgl. z. B. Fig. 2 und 3 und Punkt 4 meines letzten Artikels, S. 420.²⁾

Weder die Oberflächentheorie, noch die Längsritzen- oder die Relaxationshypothese, wie ich unlängst gezeigt habe,³⁾ können den Abfall des Absorptionskoeffizienten zu den kürzeren Wellen erklären.

1) W. Arkadiew, *Ann. d. Phys.* **58**. S. 105. 1919.

2) Vgl. besonders den grundlegenden Artikel in *Ann. d. Phys.* **58**. S. 105. 1919, wo die Beispielsprotokolle einzelner Messungsreihen und das ganze Material angeführt sind.

3) W. Arkadiew, Durch die magnetische Nachwirkung verursachte magnetische Spektren. *Ztschr. f. Phys.* **72**. S. 116. 1931. Fig. 1.

Moskau, Moskauer Magnetisches Laboratorium, Universität.
Dezember 1931.

(Eingegangen 27. Januar 1932)

3	72,7
	cm
	—
	—
0	106
	—
4	165

ufsatzes
 and von
 nne aber
 htungen
 ersicht
 inliches
 1 Proa
 geführte
 Absorp
 4,82 cm
 beträgt
 e a. a. 0
 erte der
 als sehr
 meinst
 ten von
 gebnisse
 l. z. R
 S. 420.

ysritzen
 habe
 en kür

Phys. 56
 then und

g verur
 . Fig. 2

versität,